

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE JEAN MONNET

Spécialité

CHIMIE ET SCIENCES DES MATERIAUX

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JEAN MONNET

Présenté par

OKHAY Nidhal

Sujet

Synthèse de réseaux polymères thermoréversibles par Diels-
Alder

Directeur de thèse : Professeur Mohamed TAHA

Co-directeur de thèse : Dr. Nathalie MIGNARD

Co-encadrant de thèse : Dr. Corinne JEGAT

Thèse soutenue le 30/11/2012 devant le jury composé de :

Philippe CASSAGNAU	Rapporteur
Boulos YOUSSEF	Rapporteur
Naceur BELGACEM	Examineur
Mohamed TAHA	Directeur de thèse
Nathalie MIGNARD	Co-directeur de thèse
Corinne JEGAT	Co-encadrant de thèse

Je dédie ce travail

A

Mes très chers parents

A

Mon mari

A

Mes frères et sœurs

A

Ma famille

***J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance
et tout mon amour***

« Cesser d'apprendre, c'est commencer à vieillir »

Socrate

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères à l'Université Jean Monnet de Saint Etienne, dont le directeur est Monsieur Christian CARROT. Je voudrais ici lui exprimer ma profonde gratitude de m'avoir accueillie dans son laboratoire ainsi que pour l'aide et les conseils qu'il m'a prodigués.

J'exprime tous mes sentiments de gratitude à Monsieur Mohamed TAHA professeur à l'université Jean Monnet de Saint Etienne, qui m'a guidée tout au long de cette recherche, son suivi quotidien m'a été précieux. Je le remercie pour ses précieux conseils et son aide. Je lui exprime ici ma sincère reconnaissance et mon profond respect.

Je remercie également Madame Nathalie MIGNARD, Maître de conférences à l'Université Jean Monnet de Saint Etienne, qui a assuré la co-direction de cette thèse avec beaucoup de compétences et d'efficacité. Je la remercie de m'avoir fait profiter de ses connaissances et de son savoir-faire.

Je remercie également Madame Corinne JEGAT, Maître de conférences à l'Université Jean Monnet de Saint Etienne, qui m'a tant aidé avec ses conseils. Je la remercie de m'avoir fait profiter de ses connaissances et de ses compétences.

Je suis très sensible à l'honneur que me font M. Philippe CASSAGNAU et M. Boulos YOUSSEF en acceptant d'être rapporteurs de mon travail de thèse. Je remercie également les autres membres du jury, M. BELGACEM, Professeur à l'INP de Grenoble. Qu'ils trouvent ici toute ma gratitude pour leur participation au jury de cette thèse.

Ma sympathie s'adresse à l'ensemble des membres du laboratoire « Ingénierie des Matériaux Polymères ». Je remercie les responsables des appareils de m'avoir initiée à l'ensemble des techniques de notre laboratoire. Une pensée particulière à Caroline et sa contribution pour les analyses GPC, à Cyril pour son aide dans le travail sur l'extrudeuse bi-vis.

Je tiens également à exprimer ma vive reconnaissance à l'équipe RMN de la fédération des polyméristes lyonnais : Fernande BOISSON, Cécile CHAMIGNON et Annick WATON pour leur aide dans la contribution de l'étude RMN. Je remercie également Mme Isabelle

ANSELME BERTRAND, ingénieur d'étude au centre de microscopie de la faculté de médecine de Saint-Etienne pour sa contribution dans la réalisation des photos MEB et TEM.

Je ne saurais oublier ceux qui ont rendu ces trois années agréables : Imane, Meral, Tarik, Céline, Hichem, Mohamed, Dalila, Rémi, Kevin, Yiping, Hong, Amine et Basak merci à vous tous et à toutes les personnes qui ont contribué à rendre mon séjour au laboratoire IMP@UJM extrêmement agréable.

Je terminerai enfin par une pensée particulière pour mes parents, à qui je dois d'avoir pu suivre mes études et mon mari qui m'a accompagnée moralement tout au long de ce parcours.

Publications et communications

Publications:

« PMMA Thermoreversible Networks by Diels-Alder reaction»

N. Okhay, N. Mignard, C. Jegat and M. Taha (*reactive and functional polymers 2013*)

« Supramolecular reinforced Diels-Alder based evolutive polyurethane networks»

N. Okhay, N. Mignard, C. Jegat and M. Taha (*soumis 2012*)

« High Maleimide-Functionalized Polyurethane Cross-linkers for Thermo-Responsive

Networks»N. Okhay, N. Mignard, C. Jegat and M. Taha (*designed monomers and polymers 2012*)

« Facile Elaboration of Polymethylmethacrylate / Polyurethane Interpenetrating Networks

Using Diels-Alder reactions » N. Okhay, N. Mignard, C. Jegat and M. Taha (*soumis 2013*)

Communications:

« Thermoreversible Polyurethane Networks via Diels-Alder Reaction »

N. Okhay, N. Mignard, M. Taha and C. Jegat

Poster présenté au 7th International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites Prague, Avril 2012

« Synthesis and properties of reversible PU networks via Diels-Alder reaction »

N. Okhay, N. Mignard, M. Taha and C. Jegat

Communication au 5th ECNP Young Scientist Conference, Prague, Avril 2012

« Synthèse en voie fondue de réseaux polymères PMMA thermoréversibles »

N. Okhay, N. Mignard, M. Taha and C. Jegat

Communication aux 39^{ème} Journées d'étude des polymères (JEPO 39) Val Joly, Eppe Sauvage (Nord France), Octobre 2011

« Synthèse d'un réseau polymère PMMA thermoréversible via la réaction de Diels-Alder »

N. Okhay, N. Mignard, M. Taha and C. Jegat

Sommaire

Poster présenté à la journée de la recherche EDSIS 488 (Ecole Doctorale Sciences, Ingénierie, Santé), Saint-Etienne, 2011

SOMMAIRE

NOTATIONS	15
INTRODUCTION GÉNÉRALE	16
CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE	18
I. LA REACTION DE DIELS-ALDER.....	20
1. <i>Définition.....</i>	20
2. <i>Mécanisme et stéréochimie</i>	20
3. <i>Catalyse de la réaction de Diels-Alder</i>	22
4. <i>Réactivité des diènes et diénophiles</i>	23
II. APPLICATION DE LA REACTION DE DIELS-ALDER AUX POLYMERES	25
1. <i>Fonctionnalisation des polymères.....</i>	25
2. <i>Synthèse de polymères</i>	29
3. <i>Synthèse de réseaux de polymères par DA</i>	41
III. LA REACTION DE DIELS-ALDER APPLIQUEE AUX MELANGES DE POLYMERES IMMISCIBLES	61
1. <i>Les mélanges de polymères</i>	61
2. <i>Les mélanges PMMA/PU</i>	69
IV. CONCLUSIONS	73
CHAPITRE 2 : APPLICATION DE LA RÉACTION DE DIELS-ALDER AU POLYMÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE.....	84
I. INTRODUCTION.....	90
II. EXPERIMENTAL	91
1. <i>Materials.....</i>	91
2. <i>Analysis</i>	92
3. <i>Syntheses</i>	93
III. RESULTS AND DISCUSSION	96
1. <i>Synthesis of Diels Alder reactants</i>	96
2. <i>Crosslinked polymer elaboration.....</i>	103
IV. CONCLUSIONS.....	114
V. REFERENCES AND NOTES.....	115
CHAPITRE 3 : APPLICATION DE LA RÉACTION DE DIELS-ALDER AU POLYURÉTHANE	118
I. INTRODUCTION.....	124
II. EXPERIMENTAL	125
1. <i>Materials.....</i>	125
2. <i>Analysis</i>	125
3. <i>Syntheses</i>	127

Sommaire

III.	RESULTS AND DISCUSSION	127
1.	<i>Furan functionalized polyurethanes characterization</i>	127
2.	<i>Networks elaboration and characterization</i>	131
IV.	CONCLUSIONS.....	140
V.	REFERENCES AND NOTES.....	140
CHAPITRE 4 : APPLICATION DE LA RÉACTION DE DIELS-ALDER AU POLYURÉTHANE FONCTIONNALISÉ		
MALÉIMIDE		144
I.	INTRODUCTION.....	150
II.	EXPERIMENTAL	152
1.	<i>Materials</i>	152
2.	<i>Analysis</i>	152
3.	<i>Syntheses</i>	154
III.	RESULTS AND DISCUSSION	157
1.	<i>Maleimide-based urethanes prepolymers (PU-M) synthesis</i>	157
2.	<i>Syntheses of cross-linked polymers</i>	165
IV.	CONCLUSION	175
V.	REFERENCES.....	176
CHAPITRE 5 : COMPATIBILISATION DE MÉLANGE DE POLYMÈRES PAR DIELS-ALDER		182
RÉSUMÉ.....		184
VI.	INTRODUCTION	188
VII.	EXPERIMENTAL	190
3.	<i>Materials</i>	190
4.	<i>Analysis</i>	191
5.	<i>Syntheses</i>	192
VIII.	RESULTS AND DISCUSSION	194
6.	<i>Elaboration and characterization of PU homo-networks</i>	195
7.	<i>Simultaneous cross-linking of PMMA/PU networks</i>	201
IX.	CONCLUSIONS	209
X.	REFERENCES AND NOTES.....	210
CONCLUSIONS GENERALES.....		216
ANNEXES		222
MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES		224
I.	MATIÈRES PREMIÈRES	224
1.	<i>Le polyméthacrylate de méthyle</i>	224
2.	<i>Le dicyclohexaméthylméthane diisocyanate H12MDI</i>	226

Sommaire

3.	<i>Le Polybutadiène hydroxytélechélique HTPB (Krasol LBH 3000)</i>	228
II.	PROCÉDÉS DE MISE EN ŒUVRE	229
1.	<i>Mélangeur interne</i>	229
2.	<i>Extrusion</i>	230
III.	OUTILS DE CARACTÉRISATION.....	231
1.	<i>Caractérisation structurale</i>	231
2.	<i>Caractérisation thermique</i>	232
3.	<i>Caractérisation rhéologique</i>	233
4.	<i>Caractérisation morphologique</i>	233
RÉSUMÉ		235
ABSTRACT		235

NOTATIONS

ATG	Analyse ThermoGravimétrique
CDCl ₃	Chloroforme deutéré
CHCl ₃	Chloroforme
DA	Diels-Alder
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DP _n	Degré de polymérisation moyen en nombre
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EG	Éthylène glycol
H ₁₂ MDI	Methylene-bis-(4-isocyanatocyclohexane)
IR	Spectroscopie Infra-rouge
M	Masse molaire
M _n	Masse molaire moyenne en nombre (g/mol)
M _w	Masse molaire moyenne en poids (g/mol)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PU	Polyuréthane
rDA	Rétro-Diels-Alder
RMN ¹ H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
SnOct ₂	Bis(2-éthylhexanoate) d'étain
T	Température
T _g	Température de transition vitreuse
TBD	1,5,7-triazabicyclo[4.4.0] dec-5-ene
THF	Tétrahydrofurane
TMS	Tétraméthylsilane
TEM	Microscopie électronique en transmission
δ	Déplacement chimique

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Depuis quelques années, la conception de matériaux polymères réparables et recyclables se développe et devient de plus en plus élaborée. Un des concepts concerne la mise au point de réseaux réticulés thermoréversibles. Sous l'effet de la température, ce réseau peut se scinder en monomères, en oligomères ou en polymères non réticulés. Dans ce dernier cas, le polymère aux propriétés non conventionnelles est thermodurcissable à basse température et peut être recyclé à de plus hautes températures tel un polymère thermoplastique.

Dans le but de mettre au point ce type de composé, la réaction de Diels-Alder a été parmi les outils possibles l'un des meilleurs candidats. En effet, elle est très appliquée dans beaucoup de domaines et elle apparaît aujourd'hui comme l'une des réactions phare des nouvelles chimies telles que la «click-chemistry» et plus largement la «green-chemistry». La réaction de Diels-Alder, qui est une cycloaddition entre deux réactifs, un diène et un diénophile, conduit à un composé thermosensible qui peut se dissocier et régénérer les réactifs initiaux par la réaction de rétro-Diels-Alder (rDA). En introduisant des fonctions diène sur un polymère et par réaction de DA entre ces fonctions et un composé multidiénophile, il est possible d'obtenir un réseau réticulé thermoréversible. Il en est de même lors de la réaction entre un polymère comprenant des fonctions diénophile et un composé multidène.

Le nombre de travaux concernant la synthèse de réseaux thermoréversibles par Diels-Alder ne cesse d'augmenter mais peu sont ceux développant des réseaux à base de polyméthacrylate de méthyle et de polyuréthane. De même, les travaux traitant l'utilisation de la réaction de Diels-Alder comme procédé de compatibilisation sont rares. Dans ce travail, nous avons étudié la possibilité de synthétiser un réseau interpénétré PMMA/PU au moyen de DA. Dans un premier temps, la synthèse de réseaux PMMA et PU sera étudiée et leurs propriétés seront développées. Puis, nous traiterons la synthèse et les propriétés de réseaux PMMA/PU.

Ce mémoire est constitué de 5 chapitres :

Le premier chapitre (I) de cette thèse est une étude bibliographique portant sur la réaction de Diels-Alder ainsi que son application dans le domaine des matériaux polymères. Les travaux les plus pertinents seront cités concernant la fonctionnalisation des polymères, la synthèse de

polymères et particulièrement la synthèse de réseaux thermoréversibles par DA. Dans un deuxième temps, une partie sur les mélanges de polymères sera développée, permettant de comprendre les morphologies envisageables lors d'un mélange, ainsi que les méthodes de compatibilisation possibles dont la Diels-Alder fait partie. Enfin, une dernière partie sera consacrée aux mélanges de polymères PMMA/PU.

Le deuxième chapitre (II) sera dédié à l'application de la réaction de Diels-Alder dans la synthèse d'un réseau thermoréversible à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Les méthodes de synthèses ainsi que les propriétés thermiques et rhéologiques des réactifs et des réseaux seront étudiées.

Dans les chapitres (III) et (IV), les propriétés de réseaux à base de polyuréthane seront investiguées. Plusieurs types de synthèse de réseaux thermoréversibles seront envisagés : par réaction entre un prépolymère uréthane fonctionnalisé furanne avec des agents de couplage maléimide ou entre un prépolymère uréthane fonctionnalisé maléimide avec des agents de couplage furanne ou prépolymère uréthane fonctionnalisé furanne. L'influence de divers paramètres tels que la fonctionnalité en maléimide ou/et en furanne sera étudiée et discutée.

Enfin, le dernier chapitre (V) sera consacré à l'étude de mélanges PMMA/PU (75/25) réticulés par la réaction de Diels-Alder. La réticulation fera intervenir un PMMA et un PU fonctionnalisés par les fonctions furanne et un agent de couplage de type bis-maléimide. La thermo-réversibilité ainsi que les propriétés thermiques des mélanges seront étudiées.

Les chapitres II à V sont rédigés sur la base de publications soumises à divers journaux scientifiques.

CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

I. LA REACTION DE DIELS-ALDER

La réaction de Diels-Alder a été mise en évidence pour la première fois en 1928 par Otto Diels et Kurt Alder dont les travaux furent récompensés par le prix le Nobel de chimie en 1950. Dès lors, l'intérêt de la réaction n'a cessé de croître avec une recrudescence dans le domaine des polymères depuis une vingtaine d'années. La réaction de Diels-Alder est aujourd'hui très utilisée dans divers secteurs comme la médecine, l'électronique, l'automobile ...où elle permet, de par son caractère thermoréversible, la création et le développement de matériaux aux propriétés innovantes.

1. Définition

La réaction de Diels-Alder (DA) est une cyclo-addition au cours de laquelle un diène conjugué et un diénophile (contenant une double ou une triple liaison) réagissent pour donner un cycle à six atomes comportant une insaturation. La réaction se fait préférentiellement entre un diène de conformation s-cis riche en électrons et un diénophile pauvre en électrons et conduit à un produit que l'on nomme adduit de Diels-Alder. Le bilan de cette réaction est donc la rupture de deux liaisons π et la formation de deux liaisons σ (Figure I.1). Dans certains cas, le processus de rétro-réaction (rDA) est possible sous l'influence de la température: l'adduit se dissocie alors, redonnant le diène et le diénophile.

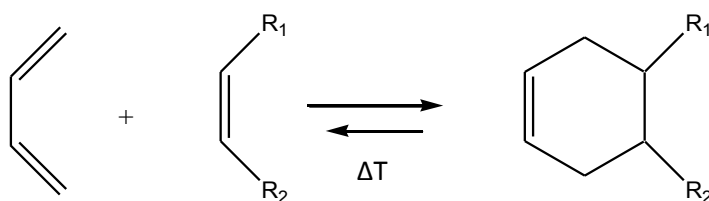


Figure I.1 : Les réactions de Diels-Alder et de rétro Diels-Alder.

2. Mécanisme et stéréochimie

La plupart des réactions de Diels-Alder, en particulier celles faisant intervenir des diènes et diénophiles apolaires, suivent un mécanisme concerté [1] : la rupture des liaisons et la formation des nouvelles liaisons sont simultanées.

Il est généralement admis que la réaction se produit en une seule étape sans formation d'intermédiaire et que la symétrie des orbitales est conservée au cours de la réaction [2]. La

réaction de Diels-Alder est sous contrôle orbitalaire et non sous un contrôle de charge. Elle est régiosélective et stéréosélective vis-à-vis du diène et du diénophile.

La formation des liaisons se fait lors de l'approche par les atomes du diénophile de ceux du même côté d'un plan du diène. Avec un diénophile substitué, deux composés peuvent être formés selon le type d'approche du diénophile. Lorsque les substituants les plus volumineux du diénophile sont les plus proches du diène, l'adduit formé est appelé adduit 'endo'. Cet adduit est le plus favorisé cinétiquement [3] mais il souffre le plus de l'encombrement stérique. L'adduit 'exo', avec la majorité des substituants du diénophile pointant vers l'extérieur souffre moins d'encombrement stérique, et est donc le produit favorisé thermodynamiquement.

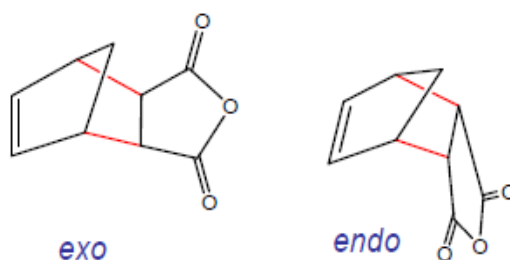


Figure I.2. Formes endo et exo d'un adduit formé par réaction de DA entre le cyclopentadiène et le furanne

La stéréoisomérisation de l'adduit est dépendante de la température comme cela a été montré dans une étude sur les stéréoisomères issus de la réaction en masse entre un dérivé furannique et un dérivé maléimide à différentes températures [4] (figure I.3). Ainsi, dans cette étude, si la réaction est effectuée à des températures inférieures à 113°C, un mélange d'adduit endo/exo se forme, la forme endo étant majoritaire. Lorsque le mélange est réalisé à une température comprise entre 118°C et 150°C, l'adduit sous forme 100% exo est obtenu. Le comportement thermique des adduits a également été étudié et montre que, lorsque la température est augmentée, l'adduit endo subit la rDA pour conduire aux réactifs et reformer simultanément l'adduit exo. Ce dernier subit la réaction de rDA à partir de 150°C.

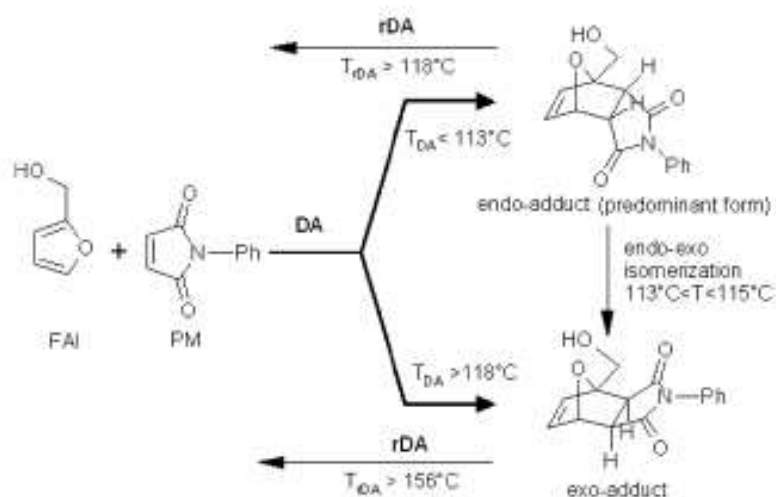


Figure I.3. Exemple des deux formes ‘endo’ et ‘exo’ d’un adduit de DA entre l’alcool furfurylique et la phénylmaléimide [4].

Le rapport des concentrations d’adduits endo et exo peut être sous contrôle cinétique ou thermodynamique. Dans le premier cas, le rapport est contrôlé par la différence d’énergie d’activation. Par contre, sous contrôle thermodynamique, le rapport des produits est dominé par le rapport des enthalpies libres de réaction (figure I.4).

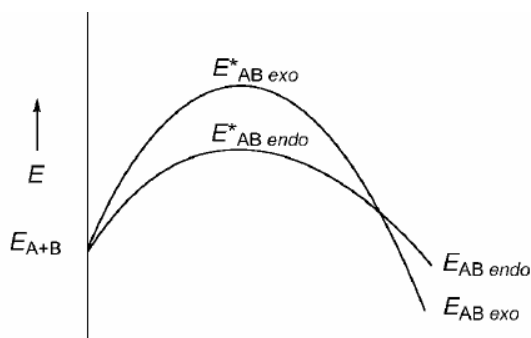


Figure I.4 : Profils énergétiques des réactions de Diels-Alder menant aux adduits endo et exo [5].

3. Catalyse de la réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder peut être catalysée par différents catalyseurs :

- Les acides de Lewis et de Bronsted. Ceux-ci forment un complexe avec le diénophile plus réactif vis-à-vis du diène que le diénophile seul, permettant ainsi une forte accélération de la réaction. Ainsi, la réaction peut être effectuée avec des composés

qui sont inertes dans les conditions habituelles [6]. Cet effet de complexation permet l'augmentation du rendement et l'amélioration de la régiosélectivité. Parmi les catalyseurs utilisés on peut citer : ZnCl_2 , Tf_2NH , SnCl_4 , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

- Les catalyseurs organométalliques. Ils permettent d'effectuer des réactions asymétriques avec des substrats non chiraux. Ce sont surtout des sels d'acides de Lewis associés à des ligands chiraux. Les catalyseurs organométalliques sont utilisés afin d'obtenir des adduits avec une énantiosélectivité importante.
- Les catalyseurs organiques tels que les amines chirales. Utilisés uniquement depuis les années 2000, ils réagissent in situ avec les composés α,β -insaturés pour former des diénophiles chiraux.

Il est à noter également que la réaction de DA est accélérée dans certains milieux tels que les milieux aqueux. L'étude établie par Huisman et al. [7] a été la première à mettre en évidence l'effet accélérateur du milieu aqueux sur la réaction de Diels-Alder. En effet, les auteurs ont testé plusieurs solvants lors de la réaction entre le furanne et l'acide maléique et ont pu observer qu'ils obtiennent une plus grande vitesse de réaction dans l'eau. La revue établie par Otto et al. [8] résume les différentes études concernant la réaction de Diels-Alder en milieu aqueux.

4. Réactivité des diènes et diénophiles

La réactivité des réactifs diènes et diénophiles vis-à-vis de la réaction de DA dépend du niveau de leurs orbitales frontières, mais aussi de la géométrie des structures de transition, des orbitales d'interactions secondaires et de l'aromaticité des diènes. Les diènes les plus couramment étudiés sont des cycles tels que le cyclopentadiène et ses dérivés, le furanne et ses dérivés et l'anthracène et ses dérivés. Les molécules diénophiles les plus fréquemment utilisées sont, quant à elles, l'anhydride maléique, la maléimide et ses dérivés, la quinone et ses dérivés.

Bien que la réaction de DA soit connue comme étant réversible, peu de couples diène et diénophile répondent à tous les critères recherchés tels que : a) une haute réactivité entre le diène et le diénophile, b) une stabilité suffisante des adduits formés, c) une facile dissociation des adduits qui permet le contrôle de la rDA à des températures plus élevées que la DA, mais suffisamment faibles pour éviter la dégradation (et/ou la réaction possible d'aromatisation de l'adduit). De ce fait, la littérature concernant la rDA d'adduits formés à partir de petites

molécules est bien moins riche que celle traitant la DA [9–11]. Lorsque la dissociation des adduits peut avoir lieu, les domaines de températures de rDA dépendent en grande partie des molécules employées dans la formation des adduits. Elles sont comprises entre 50 et 250°C et sont plus élevées pour les adduits réalisés à partir d’anthracène et de ses dérivés que pour les adduits synthétisés à partir de furanne et de ses dérivés.

De plus, il a été montré que, pour les systèmes basés sur le couple furanne-maléimide, la réaction de rDA intervient à plus basse température lorsque l’adduit est en solution dans un solvant ou dissout dans une matrice polymères que lorsqu’il est pur [4], [12]. Par ailleurs, la température de rDA de l’adduit pur correspondrait à celle de la fusion des adduits lorsqu’ils sont cristallins et la plupart des rDA se font significativement au-delà de 100°C [4], [10], [13–15].

Pour conclure les dérivés de furanne et de la maléimide semblent être ceux qui offrent la meilleure réactivité vis-à-vis de la DA [16], [17], qui forment sans catalyse les adduits les plus stables [17], [18] capables de subir la rDA.

II. APPLICATION DE LA REACTION DE DIELS-ALDER AUX POLYMERES

Depuis les années 60, l'utilisation de la réaction de Diels-Alder s'est élargie de la synthèse organique de petites molécules plus au moins complexes à la synthèse organique des polymères et des réseaux. La progression croissante du nombre d'articles et de revues citant les intérêts de la réaction de Diels-Alder dans le domaine des polymères [19–26] en est une preuve. La réaction de DA est appliquée aux polymères dans plusieurs buts : la fonctionnalisation de polymères pour leur apporter des propriétés spécifiques, la synthèse de polymères à structures complexes et l'élaboration de systèmes thermoréversibles linéaires ou de structures architecturales très variées.

1. *Fonctionnalisation des polymères*

L'utilisation de la réaction de Diels-Alder dans la modification chimique des polymères présente un intérêt majeur dans la chimie des polymères. En effet, cette technique est simple, offre de bons rendements et se pratique à des températures relativement basses.

La fonctionnalisation par la réaction de DA peut se faire par deux méthodes : soit par réaction d'un diénophile avec un diène incorporé dans la chaîne du polymère, soit l'inverse (par réaction d'un diène avec un diénophile incorporé dans la chaîne).

Dans ce cas d'application de la réaction de Diels-Alder, la retro-réaction n'est pas spécialement recherchée.

a. Entre un composé diénophile et un groupement diène incorporé dans la chaîne du polymère

Dans la littérature, le diène contenu par le polymère peut exister sous deux formes : en groupe pendant ou appartenant à la chaîne principale. Il peut se trouver également en bout de chaîne.

Parmi les premières études sur l'application de la réaction de DA dans le domaine des polymères, Bell [27] reporte la modification chimique du polyhexatriène via la réaction de Diels-Alder afin d'améliorer les propriétés diélectriques du polymère. Le diène utilisé est à la fois pendant et dans la chaîne principale (Figure II.1). Différents diénophiles ont été étudiés (Figure II.2) dans le but d'évaluer l'influence de chacun sur les propriétés diélectriques du

polymère. Des rendements entre 38 et 75% et de meilleures propriétés diélectriques ont été obtenus lors de l'utilisation du tétracyanoéthylène.

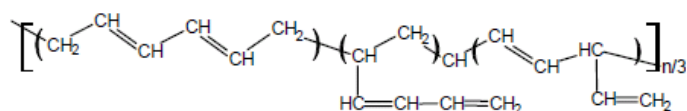


Figure II.1. Structure du polyhexatriène [27]

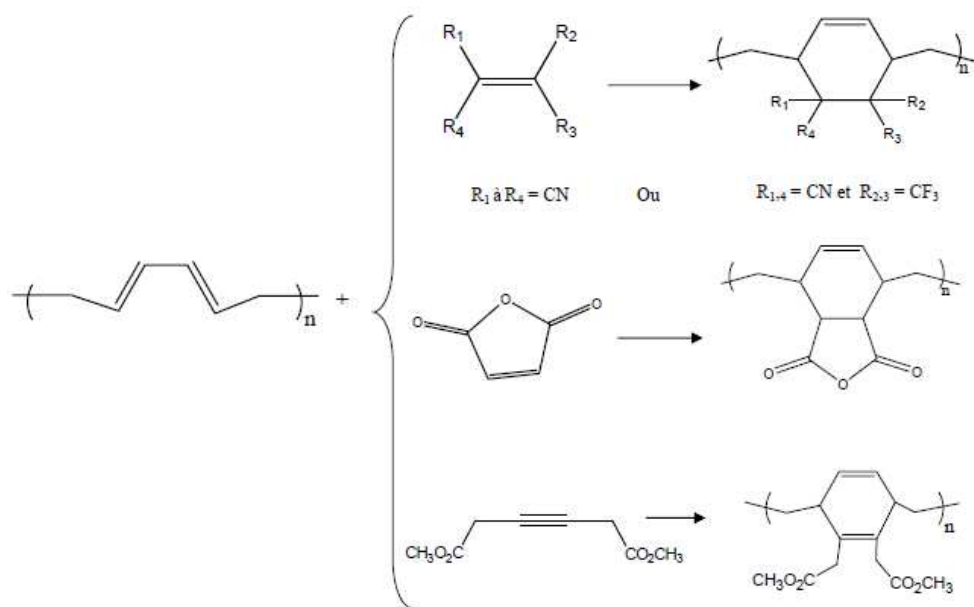


Figure II.2. Polymères modifiés obtenus par addition de divers diénophiles dans le cas de fonctions diènes incorporées dans la chaîne principale [27]

La fonctionnalisation par Diels-Alder permet aussi l'obtention de polymères fonctionnels pour le domaine biomédical. En effet, Sedaghat-Herati et al. [28] ont utilisé la réaction de Diels-Alder afin de fonctionnaliser un dérivé du poly(éthylène glycol), le mésylate de methoxypoly(oxyethylene) (PEG) par une ou plusieurs fonctions adduits furanne/maléimide (figure II.3). Ce polymère conserve ses propriétés d'hydrophilie après fonctionnalisation, ce qui est nécessaire pour des applications biomédicales. Le PEG a été préalablement fonctionnalisé par la fonction furanne par réaction de substitution du groupe mésylate par l'alcool furfurylique réduit. Ensuite, le polymère obtenu a été couplé avec des mono- et bis-maléimide afin d'obtenir une seule ou deux fonctions adduit. La rétro-Diels-Alder est obtenue pour tous les adduits formés et s'avère totale dans le cas de la N-phénylmaléimide. La rDA permet la libération du diénophile lors de l'application médicale.

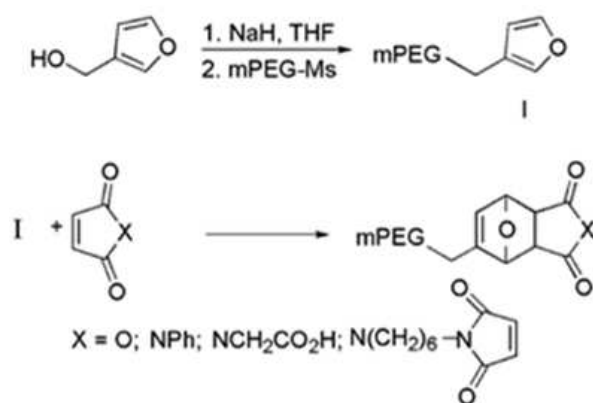


Figure II.3. Synthèse du PEO fonctionnalisé par l'adduit furanne/maléimide par DA [28]

Afin d'améliorer les propriétés optiques de certains polymères, des chromophores sont greffés sur ces polymères au moyen de la réaction de DA. L'étude établie par Kim et al. [29] traite de la fonctionnalisation du PMMA portant des groupements diènes anthracène par des chromophores contenant une fonction maléimide (Figure II.5). La réaction se fait dans le trichloroéthane à 120°C pendant 3 heures. Aucune réaction de rétro-Diels-Alder n'a été observée et le polymère reste stable jusqu'à 210°C.

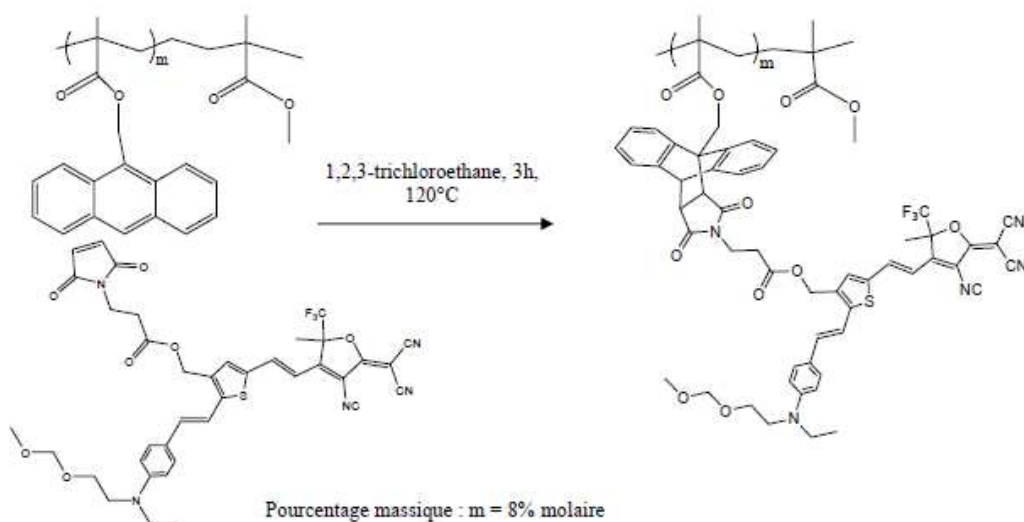


Figure II.5. Greffage d'un groupement chromophore sur du PMMA par DA entre les fonctions anthracène et maléimide [29]

b. Entre un réactif diène et le groupement diénophile incorporé dans la chaîne du polymère

Les travaux effectués sur la réaction de DA entre un diène et le diénophile incorporé dans la chaîne du polymère sont plus rares.

Une étude accomplie par Akat et al. [30] met en évidence l'utilisation de la réaction de DA entre un PEG fonctionnalisé maléimide en bout de chaîne et un dérivé d'anthracène pour la synthèse d'un photoinitiateur. La réaction se fait dans le toluène à 110°C pendant 48 heures. Ce photoinitiateur permet la polymérisation de monomères vinyliques hydrophiles sans la nécessité de la présence d'un deuxième initiateur.

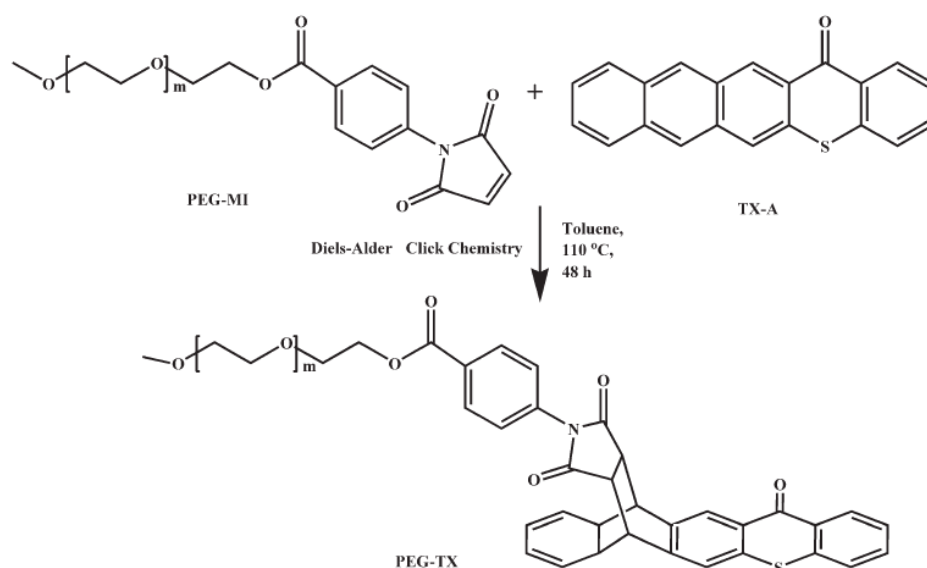


Figure II.6. Synthèse d'un photoinitiateur par DA entre un PEG fonctionnalisé maléimide et un dérivé de l'anthracène [30]

De même, Kim et al. [31] ont synthétisé un polymère possédant des propriétés optoélectroniques performantes par réaction entre un chromophore fonctionnalisé anthracène avec un poly(4-vinylphenol-co-méthyl méthacrylate) fonctionnalisé maléimide. La réaction se fait dans le trichloroéthane par « spin-coating » à 50°C pendant 24 heures sous vide.

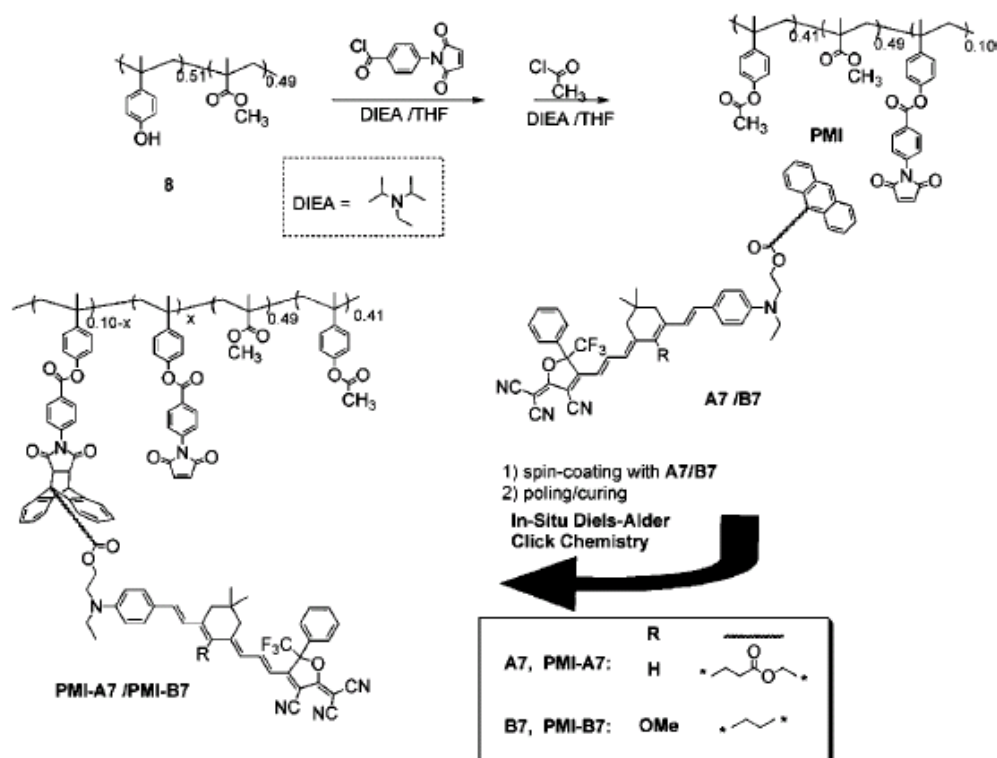


Figure II.7. Synthèse d'un polymère à propriétés optoélectroniques par la réaction de DA [31]

Outre la fonctionnalisation des polymères, la réaction de Diels-Alder est surtout employée dans la synthèse de polymères.

2. Synthèse de polymères

La réaction de Diels-Alder permet la synthèse directe de polymères à partir de monomères bifonctionnels porteurs des fonctions diènes et/ou diénophiles ou à partir de polymères fonctionnels. En effet, les copolymères peuvent être linéaires ou à structures complexes. La revue de Hizal et al. [32] regroupe les différentes architectures possibles grâce à la Diels-Alder (Figure II.8).

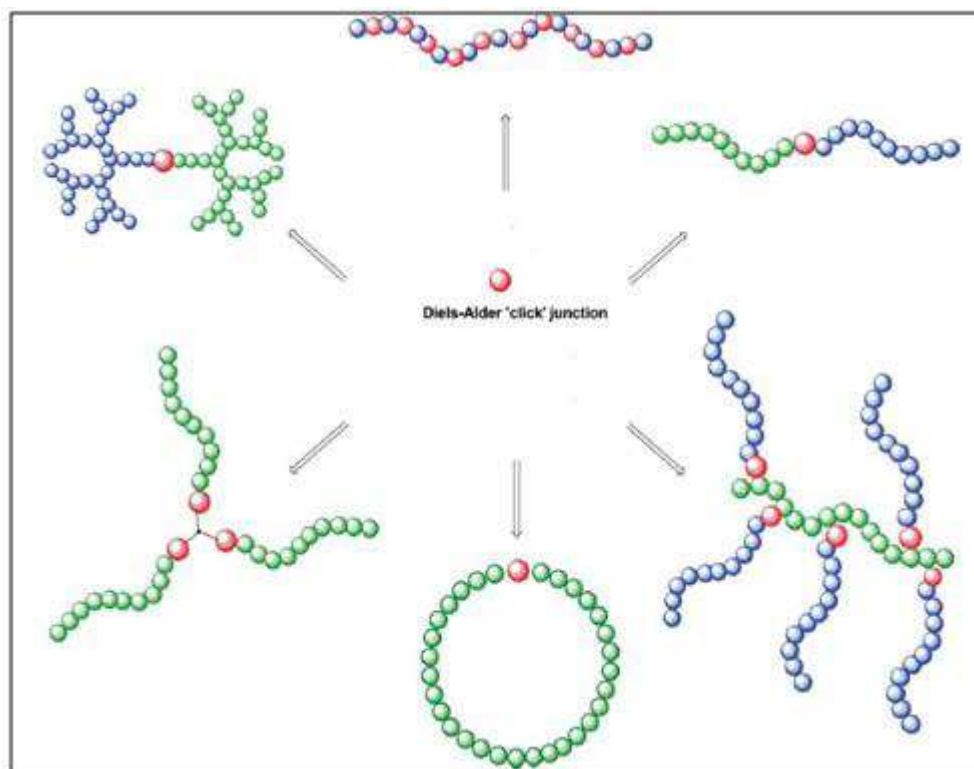


Figure II.8. Différentes architectures obtenues par la réaction de Diels-Alder [32]

a. Synthèse de copolymères linéaires à partir de monomères portant la fonction diène (A) et/ou diénophile (B)

Les polymères linéaires peuvent être synthétisés par réaction entre des monomères bifonctionnels de type AA et BB ou à partir d'un monomère de type AB portant à la fois les deux fonctions diène et diénophile.

i. Synthèse de copolymères linéaires à partir de monomères bifonctionnels de type AB

L'équipe de Gandini [33–36] a beaucoup travaillé sur les polymères linéaires obtenus par réaction de Diels-Alder entre des fonctions furanne et maléimide dont on peut citer quelques exemples.

Goussé et al. [33] ont étudié la formation de polymères linéaires à partir d'un monomère bifonctionnel portant des fonctions furanne et maléimide (Figure II.9). La polymérisation se fait à 150°C dans le tétrachloroéthane pendant une semaine.

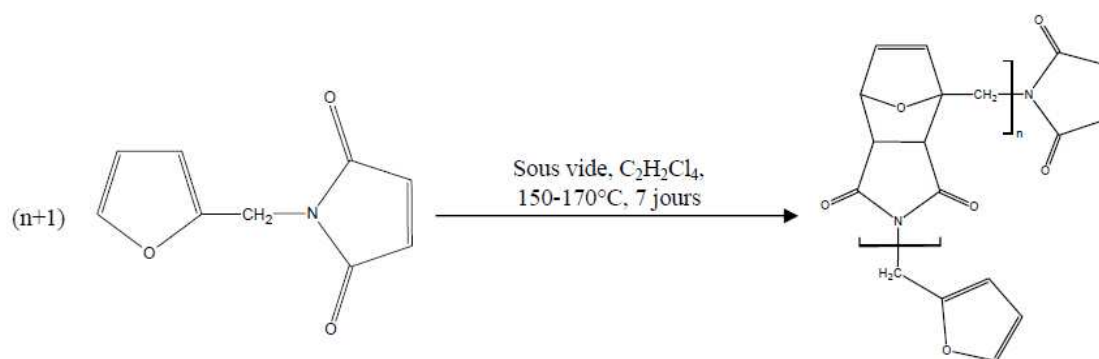


Figure II.9. Polymérisation du monomère furanne/maléimide [33]

Le monomère utilisé est sensible à l'humidité qui peut provoquer une ouverture du cycle maléimide par hydrolyse. Le polymère obtenu est stable jusqu'à 230°C et la réaction de rétro-Diels-Alder n'a pas été soulignée.

Un autre type de monomère bifonctionnel a été polymérisé au moyen de la réaction de DA par Gandini et al. [36]. La polymérisation se fait dans le tétrachloroéthane à 65°C pendant 72 heures. La dépolymérisation peut avoir lieu par rétro-Diels-Alder lorsque la solution du polymère est portée à 110°C pendant 24 heures.

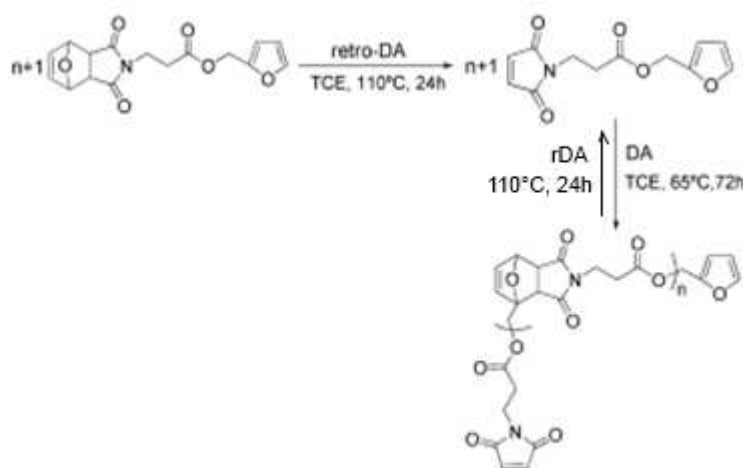


Figure II.10. Polymérisation du monomère (AB) [36]

De même, Gaina et al. [37] ont reporté la synthèse par polyaddition de Diels-Alder de nouveaux polyimides contenant des groupements uréthane et possédant une bonne tenue thermique. Le polymère est obtenu par copolymérisation d'un monomère bifonctionnel contenant les deux fonctions furanne et maléimide. La synthèse se fait en deux étapes. En

premier lieu, le monomère est préparé par réaction entre l'alcool furfurylique et le 4-maléimido-phénylisocyanate. Puis le monomère est polymérisé dans le DMF à 153°C pendant 24 heures. la rDA n'est pas mentionnée.

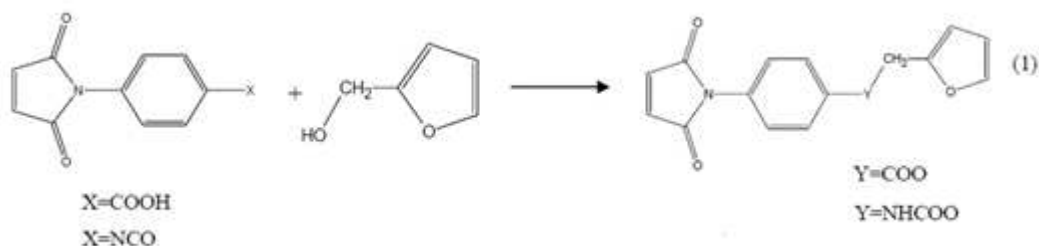


Figure II.11a. Préparation du monomère bifonctionnel [37]

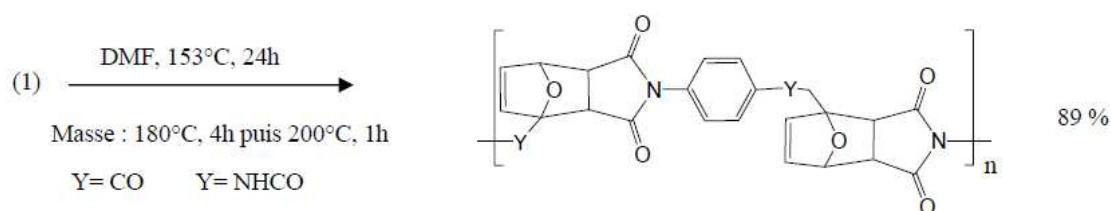


Figure II.11b. Polymérisation du monomère fonctionnel [37]

La synthèse de polymères linéaires par Diels-Alder à partir de monomères bifonctionnels (AB) se fait à des températures relativement basses et avec des rendements élevés. La dépolymérisation est parfois possible grâce à la rétro-Diels-Alder où les monomères de départ peuvent être reformés par élévation de la température.

ii. Synthèse de copolymères linéaires à partir de monomères bifonctionnels de type AA et BB

Les études concernant la polymérisation de monomères fonctionnels de type (AA) et (BB) sont multiples. Quelques exemples sont présentés, exemples pour lesquels les fonctions diène et diénophile sont le furanne et la maléimide, et pour lesquels la réversibilité de la polymérisation est confirmée.

En 1999, une étude établie par Goussé et al. [38] s'intéresse à la cycloaddition de molécules bis-diènes avec les molécules bis-diénoyles (Figure II.12). La réaction est conduite dans le THF à 66°C. De faibles degrés de polymérisation DP ont été obtenus, la polymérisation étant limitée par l'insolubilité progressive du polymère. La stabilité thermique a été évaluée par

ATG et a montré une dégradation à partir de 250°C pour le polymère (2) et 350°C pour le polymère (1). Cette dégradation inclut, selon les auteurs, la rétro-Diels-Alder associée à l'évaporation des monomères initiaux. Une aromatisation des adduits est aussi observée. Elle donne naissance à une structure stable à haute température persistant jusqu'à 900°C.

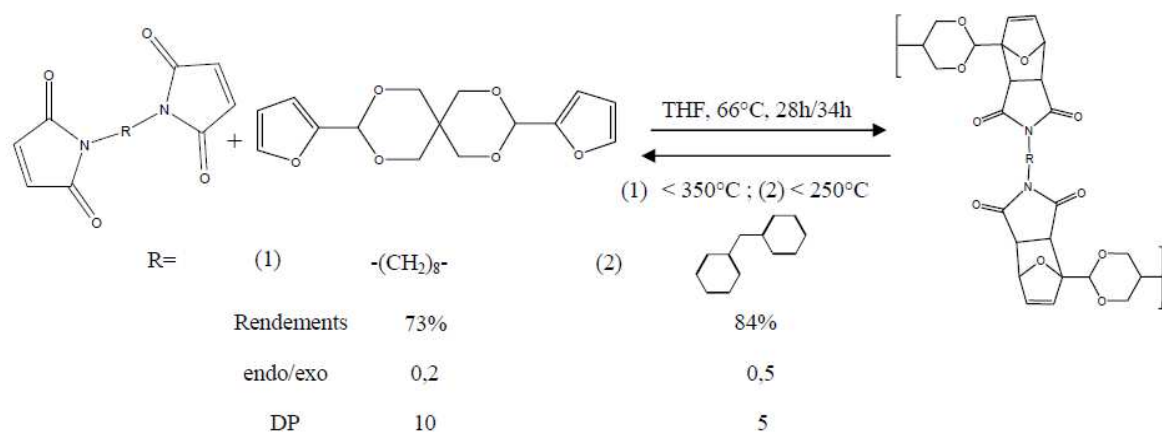


Figure II.12. Polymérisation de monomères bifonctionnels (AA) et (BB) [38]

L'équipe d'Ishida et Yoshie [39–41] a réussi la synthèse de divers polymères linéaires réversibles par DA entre des prépolymères fonctionnalisés furanne et une bis-maléimide. Les différents prépolymères sont issus de ressources naturelles (Figure II.13) : le poly(éthylène adipate) PEA2F, le poly(butylène succinate) PBSF2 et le poly(1,4-butylène succinate-co-1,3-propylène succinate) PBPSF2. Les réactifs sont initialement dissous dans le chloroforme sous agitation pendant une heure puis le solvant est évaporé et le film obtenu est polymérisé. La polymérisation se fait par DA à des températures comprises entre 25 et 80°C et en des temps de réaction allant de 6 heures à 24 heures selon le système (Figure II.14). Les polymères obtenus ont été caractérisés par CES et DSC.

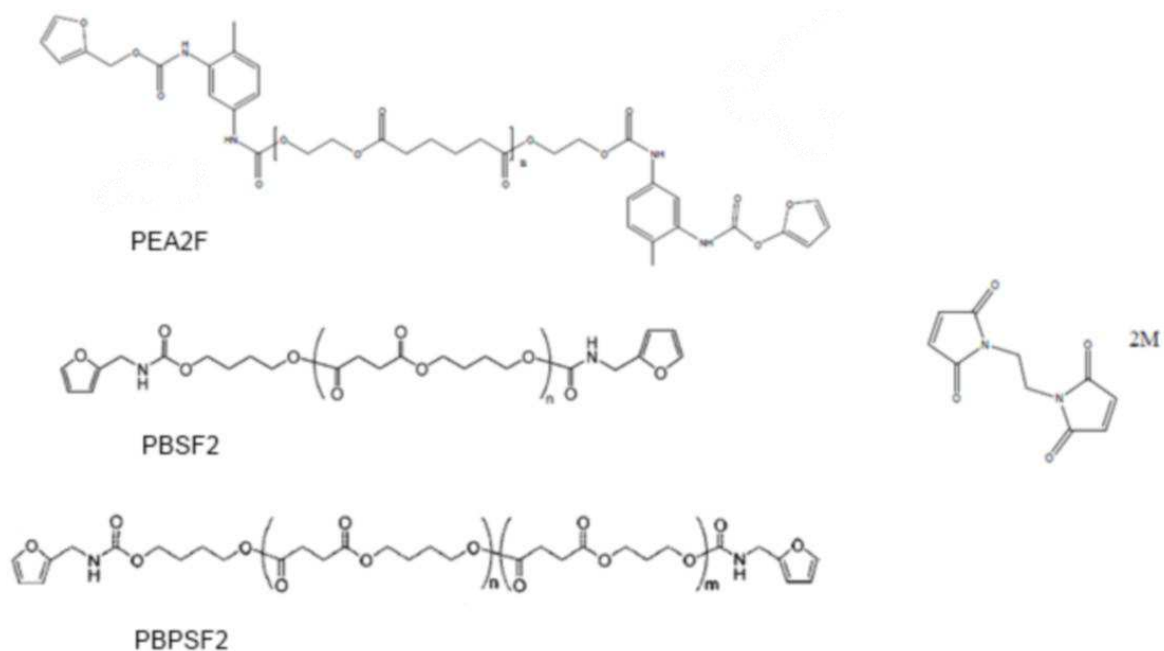


Figure II.13. prépolymères fonctionnalisés furanne et bis-maléimide étudiés [39–41]

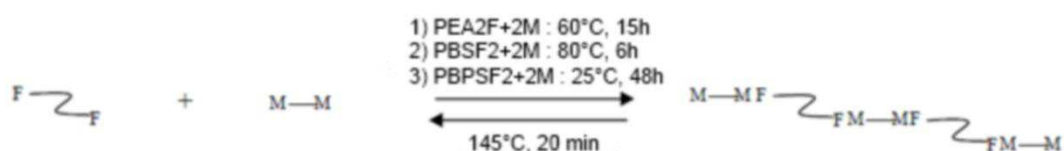


Figure II.14. Conditions de polymérisation des différents prépolymères avec 2M

Chaque polymère subit ensuite plusieurs cycles de DA/rDA (3 ou 4 selon l'étude) pour confirmer la recyclabilité de chaque polymère. Les résultats de CES (figure II.15) affirment que la masse molaire du polymère ainsi que celle du prépolymère sont conservées lors de chaque réaction de DA ou rDA.

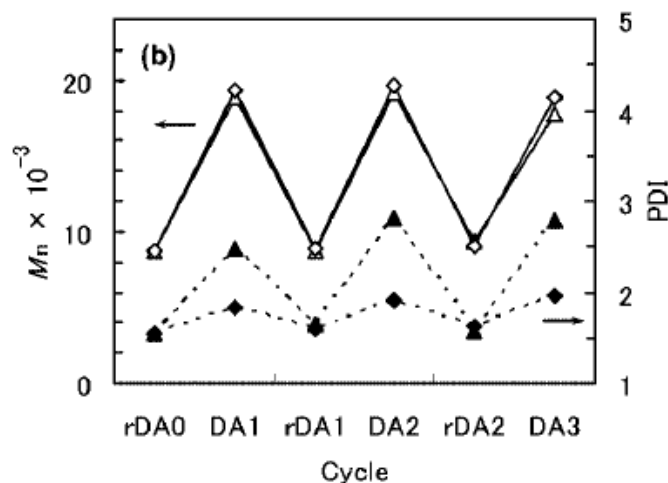


Figure II.15. Variations de M_n et I_p de PBPSF2-2M pendant les différents cycles de DA/rDA. Les réactions de DA ont été effectuées à 70°C pendant 6 h (triangle) ou 25°C pendant 48 h (carré). La réaction de rDA se fait à 145°C pendant 20 minutes [40]

Dans la même optique, Gaina et al. [42] ont utilisé la réaction de Diels-Alder afin de synthétiser des polyuréthanes linéaires thermoréversibles. La réaction se fait par polyaddition de deux monomères bis-maléimides et bis-furanne. Les deux monomères sont préalablement dissouts dans le DMF puis mélangés à 70°C pendant 12 heures. Enfin la solution de polymère est séchée à 80°C pendant 10 heures. Les films obtenus sont caractérisés par RMN ^1H , IR-TF, DSC, ATG et DMA. La thermo-réversibilité du polymère est confirmée par DSC et IR-TF. En effet, l'étude par DSC montre la présence au cours du cycle de chauffe d'un pic endothermique attribué à la rDA aux alentours de 145°C. De plus, la disparition sur le spectre d'IR-TF de la bande d'absorption relative à l'adduit (970 cm^{-1}) et l'apparition de la bande de la maléimide (830 cm^{-1}) quand le film est chauffé à 150°C (Figure II.17), prouvent que le polymère se dissocie pour donner les monomères initiaux.

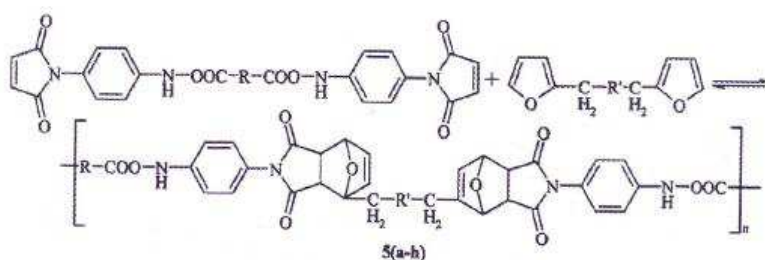


Figure II.16. Polymérisation de monomères bifonctionnels à base d'uréthane [42]

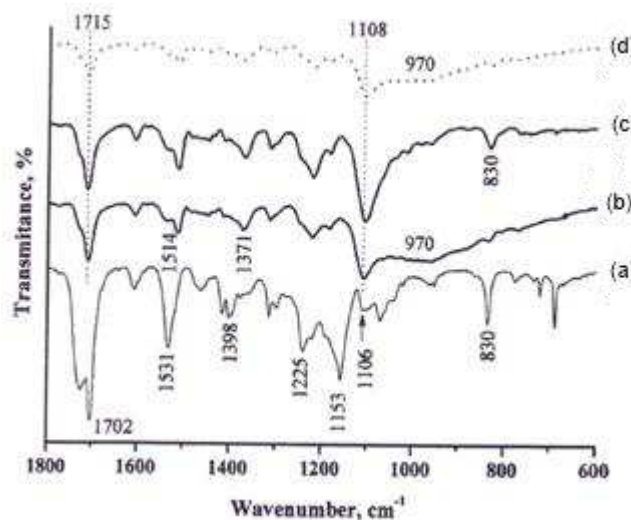


Figure II.17. Spectres IR-TF : (a) la bis-maléimide, (b) le film de polymère obtenu par DA entre la bis-maléimide et un monomère époxy bis-furanne, (c) l'échantillon (b) chauffé à 150°C, (d) l'échantillon (c) refroidi. [42]

Plusieurs polymères linéaires ont pu être obtenus par DA avec des masses molaires variables et des indices de polydispersité souvent importants (~ 2). Selon le cas, le polymère peut être formé en solution (DMF, THF...) ou en masse avec des rendements relativement importants ($>70\%$). La réaction de rétro-Diels-Alder est parfois possible au-delà de 145°C et le polymère se dissocie pour former les monomères de départ.

b. Polymères à structures complexes

Grâce à la combinaison de plusieurs techniques de synthèse comme la RAFT, la « click chemistry » (dont la réaction de Diels-Alder), des structures plus ou moins complexes ont pu être obtenues. En effet, différentes études montrent la possibilité de synthèse de polymères greffés, cycliques ou en étoile. Dans la plupart des cas, la rDA n'est pas recherchée, les auteurs souhaitant mettre au point des polymères thermiquement stables.

Une des premières structures envisagées est celle étudiée par Durmaz et al. [43] qui consiste en un polymère greffé par le procédé « *graft-to* » (Figure II.18). Les copolymères ont été obtenus par réaction de Diels-Alder entre un polystyrène fonctionnalisé anthracène et un polymère polyméthacrylate de méthyle ou polyéthylène glycol fonctionnalisé maléimide par reflux dans le toluène ($\sim 110^\circ\text{C}$). Une protection préalable de la maléimide a été effectuée grâce à une autre réaction de DA avec le furanne. La même stratégie a été utilisée par Sanyal

et al. [44] afin de synthétiser des polymères dendritiques à partir de polystyrène fonctionnalisé par la fonction anthracène et d'un dendrimère de type polyester fonctionnalisé par la fonction maléimide.

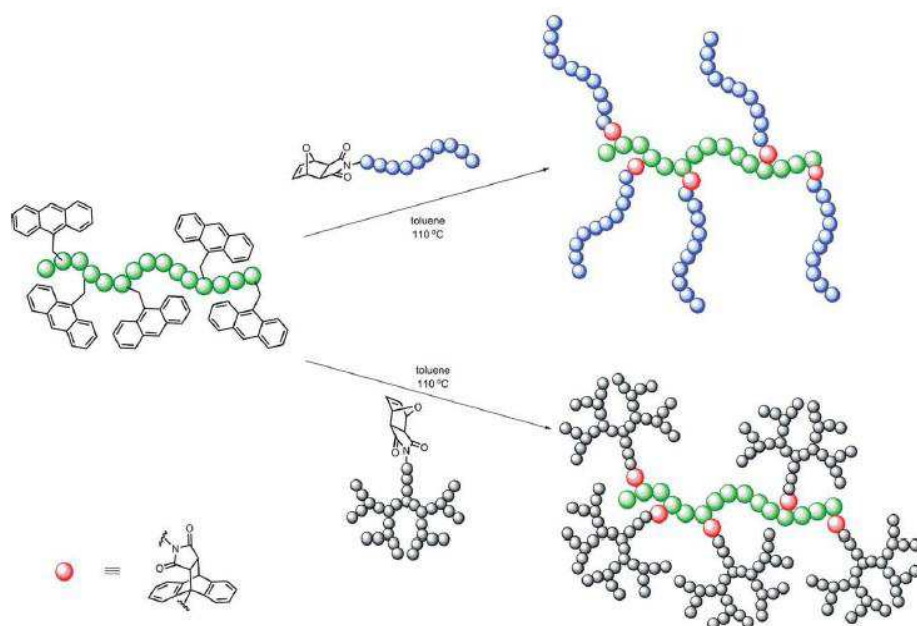


Figure II.18. Copolymère greffé et polymère dendritique obtenus par DA [44]

De même, Tunca et al. [45] reporte la synthèse de copolymères cycliques par combinaison de la « *click-chemistry* » classique et la réaction de Diels-Alder. Des polymères ou copolymères linéaires hétéro-téléchéliques contenant une fonction anthracène à une extrémité et une fonction maléimide protégée à l'autre extrémité sont obtenus par réaction azide-alcyne. Puis la cyclisation se fait par DA entre les deux fonctions anthracène et maléimide dans le toluène à 110 °C pendant 48 heures.

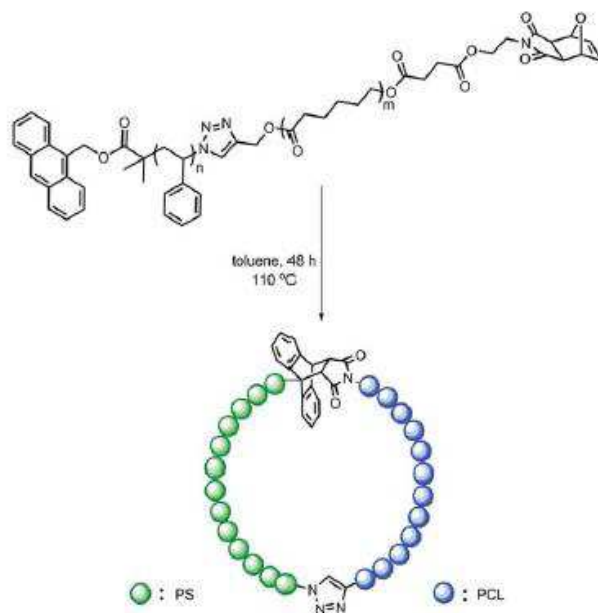


Figure II.19. Cyclisation par DA de polymères bifonctionnels [45]

La même équipe a étudié la possibilité de synthétiser des copolymères en étoile (3 bras [46], 4 bras [47] et multi-bras [48]) en combinant différentes réactions de polymérisation (ARTP, NMP, FRP), la « *click-chemistry* » et la réaction de Diels-Alder.

La première étude [46] consiste à synthétiser un polymère « *miktoarm* » à trois bras. La synthèse se fait en trois étapes où la première étape est la DA entre un précurseur anthracène contenant deux initiateurs adéquats et un polyéthylène glycol fonctionnalisé maléimide. Le styrène et le tert-butylacrylate sont ensuite polymérisés par NMP et ARTP (Figure II.20).

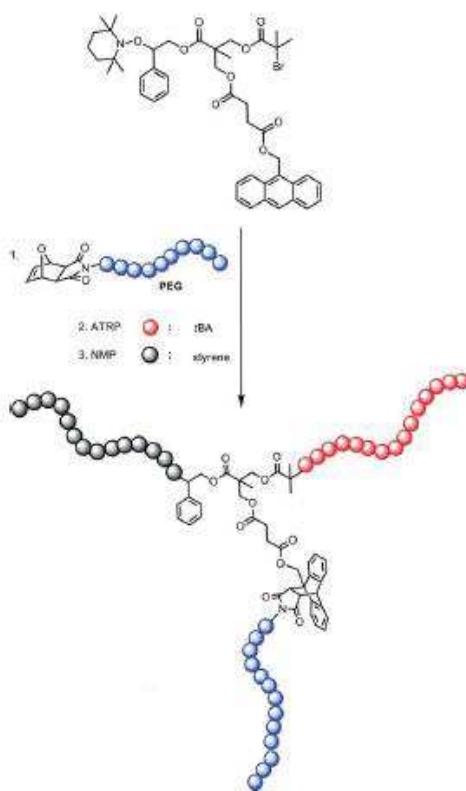


Figure II.20. Synthèse d'un polymère en étoile à trois bras [46]

Une deuxième étude [47] vient compléter la précédente en décrivant la synthèse d'un polymère en étoile « *miktoarm* » à quatre bras. En suivant le même protocole que précédemment, la première étape consiste à faire réagir par DA deux polymères fonctionnels (du polycaprolactone fonctionnalisé anthracène et du poly(tet-butyacrylate) fonctionnalisé maléimide). Chacun des deux polymères contient un initiateur approprié pour polymériser deux autres monomères. Puis, successivement, les deux monomères styrène et méthacrylate de méthyle sont polymérisés par NMP et FRP respectivement (Figure II.21).

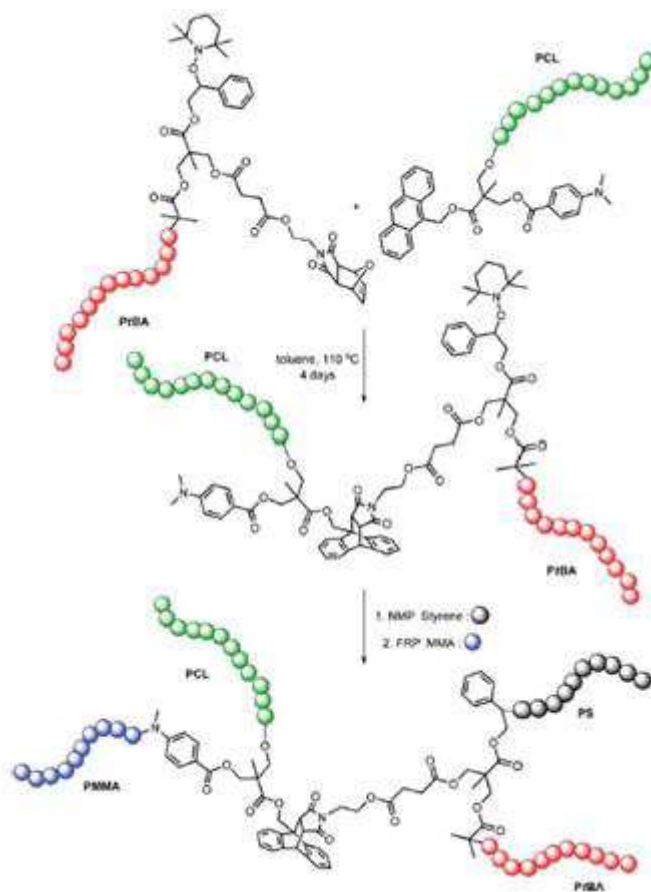


Figure II.21. Synthèse d'un polymère en étoile à quatre bras [47]

En 2010, les mêmes auteurs [48] ont effectué la synthèse d'un copolymère en étoile multi-bras. Ce dernier, est obtenu en combinant la « *click-chemistry* » (réaction azide-alcyne) et la réaction de Diels-Alder. Dans une première étape, un copolymère dibloc polyméthacrylate de méthyle-co-polystyrène-co-polydivinylbenzène en étoile est obtenu par « *click-chemistry* » (le polydivinylbenzène constitue le « *core* » de l'étoile). Puis par réaction de DA entre l'anthracène greffé au PMMA et la maléimide greffée à un autre polymère (polyéthylène glycol ou poly(tert-butylacrylate)), le troisième bloc est greffé à la structure.

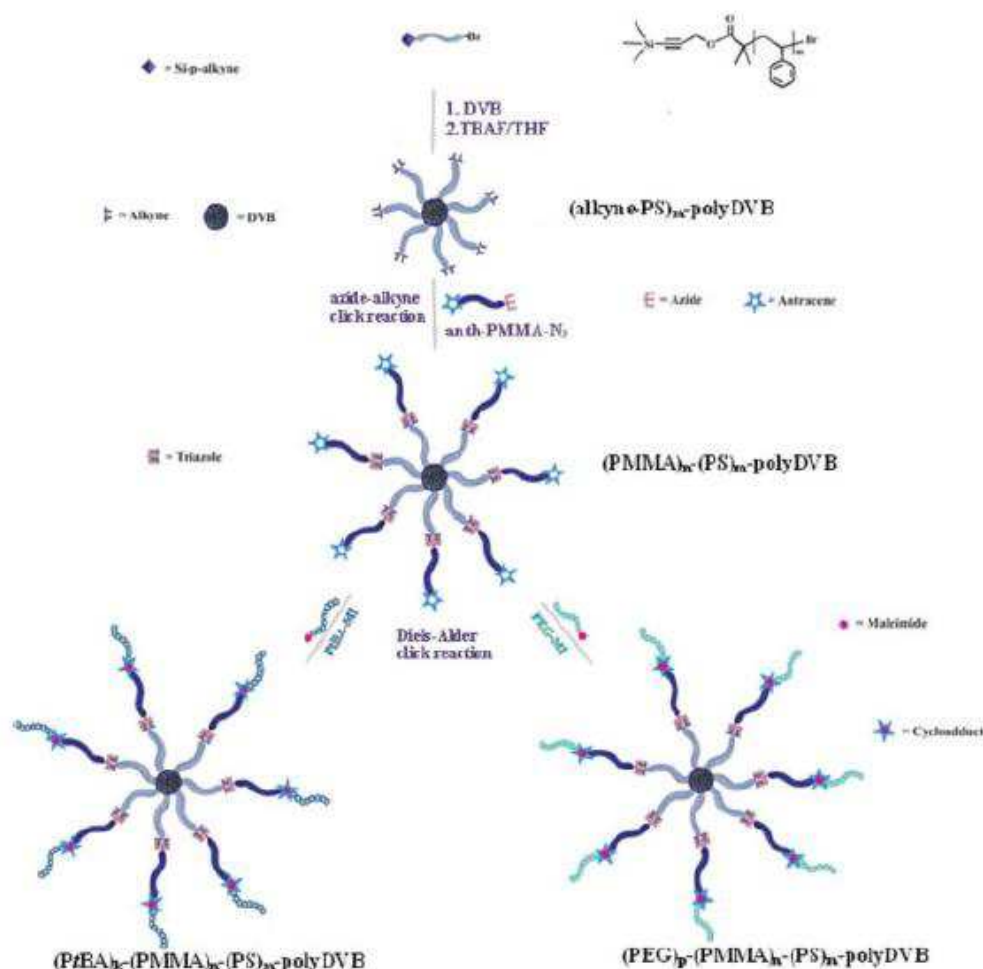


Figure II.22. Synthèse d'un copolymère tribloc en étoile [48]

Grâce à la réaction de Diels-Alder, des structures complexes bien définies ont été obtenues dans des conditions douces.

3. Synthèse de réseaux de polymères par DA

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques d'un polymère, celui-ci, quand cela est possible, est souvent réticulé. Cependant, cette réticulation est généralement irréversible et le matériau obtenu n'est alors plus recyclable. Sa mise en œuvre devient également limitée. C'est pour cette raison que l'intérêt de la réaction de Diels-Alder pour la réticulation de réseaux thermoréversibles ne cesse d'augmenter. Quatre méthodes sont utilisées (Figure.II.23) dans le but de créer un réseau de polymère: la première concerne l'addition d'une molécule multi-fonctionnelle portant les fonctions diène ou diénophile à un polymère contenant la fonction complémentaire. Dans la deuxième, deux molécules multi-fonctionnelles, l'une portant les fonctions diène et l'autre les fonctions diénophile sont mélangées. On compte également

parmi ces méthodes celle qui consiste à mélanger deux polymères contenant chacun une des fonctions diène et diénophile ou encore celle faisant intervenir un adduit de DA portant deux fonctions réactives pouvant réagir avec un polymère fonctionnel.

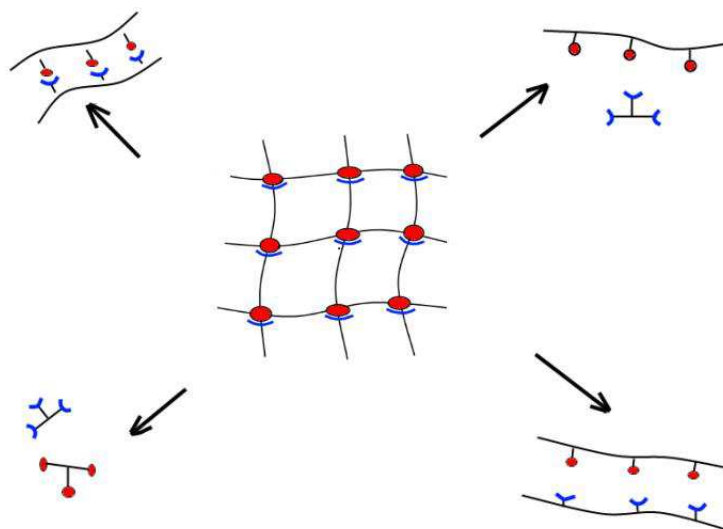


Figure II.23. Méthodes de synthèse de réseaux polymères par DA

a. Par ajout d'une molécule multi-fonctionnelle à un polymère fonctionnalisé

i. Réaction d'un multi-diénophile avec un polymère fonctionnalisé diène

Cette méthode de réticulation par Diels-Alder est la plus utilisée. En général, le multi-diénophile est de type maléimide (plus exactement bis- ou tris-maléimide).

Les premières études concernant la réticulation réversible par réaction Diels-Alder entre une multi-maléimide et un polymère fonctionnalisé furanne mettent en évidence la thermo-réversibilité par les techniques physico-chimiques usuelles (mesures de gonflement, DSC, ATG, IR...).

Ainsi, Goussé et al. [49] ont étudié la réticulation d'un polystyrène fonctionnalisé furanne par une bis-maléimide (Figure II.24). Les études par IR-TF ainsi que par RMN- ^1H ont montré que le polymère est dé-réticulé après agitation dans du chlorobenzène pendant 48h à 130°C.

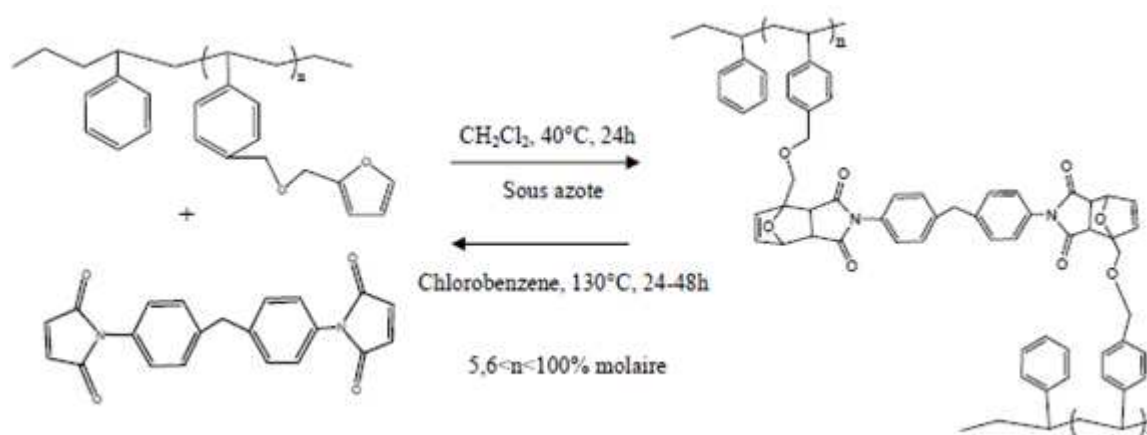


Figure II.24. Réticulation réversible du PS-F par DA [49]

De même, Goiti et al. [50–53] ont étudié la réticulation thermoréversible du copolymère poly(styrène-co-furfuryl méthacrylate), le PFMA, avec une bis-maléimide (Figure II.25). La réaction de réticulation a été effectuée à 25°C dans le toluène pendant 12 jours et la rétro-réaction est possible à 110°C après 1 heure. Une étude cinétique de la DA et de la rDA a été développée [54]. Il s'est avéré que les deux réactions suivent une loi de vitesse d'ordre 2. Dans l'ensemble des autres publications, les propriétés des réseaux formés ont été étudiées. En effet, les résultats de gonflement ont permis de déterminer la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation et les analyses ATG et DSC ont permis de déterminer la température de rDA.

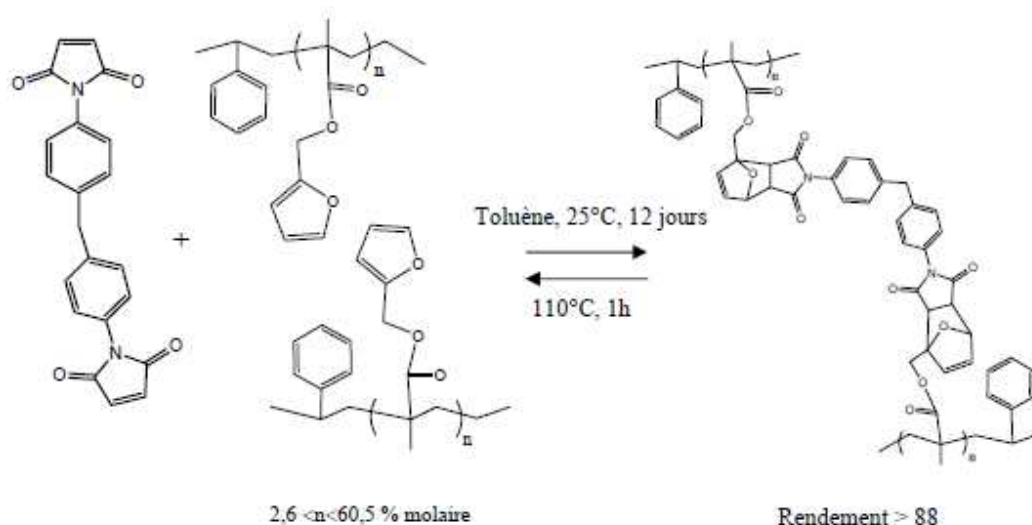


Figure II.25. Réseau obtenu à partir du PS-co-PFMA et d'une bismaléimide [53]

Avec le développement croissant des études sur les réseaux obtenus par Diels-Alder, de nouvelles propriétés ont été récemment mises en évidence : l'effet mémoire de forme et l'auto-cicatrisation.

En effet, en 2009, Inoue et al. [54] ont étudié la réticulation réversible du poly(acide lactique) fonctionnalisé furanne par une bis- et par une tris-maléimide (Figure II.26). La réticulation se fait en masse à 160°C pendant 10 minutes puis à 100°C pendant 1 heure. Le réseau obtenu possède des propriétés de mémoire de forme (Figure II.27). Après réticulation de l'échantillon, ce dernier subit un chauffage à 60°C et une force est appliquée afin de lui donner une forme intermédiaire. Cette forme intermédiaire est gardée par l'échantillon tant que celui-ci ne subit aucun chauffage au-delà de la température de programmation (60°C).

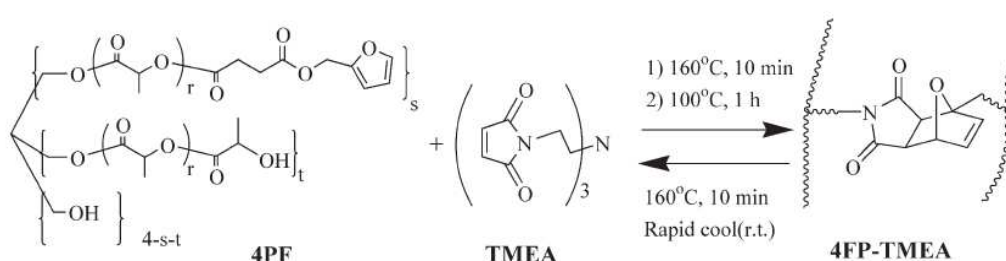


Figure II.26. Réticulation du PLA avec une tris-maléimide par DA [54]

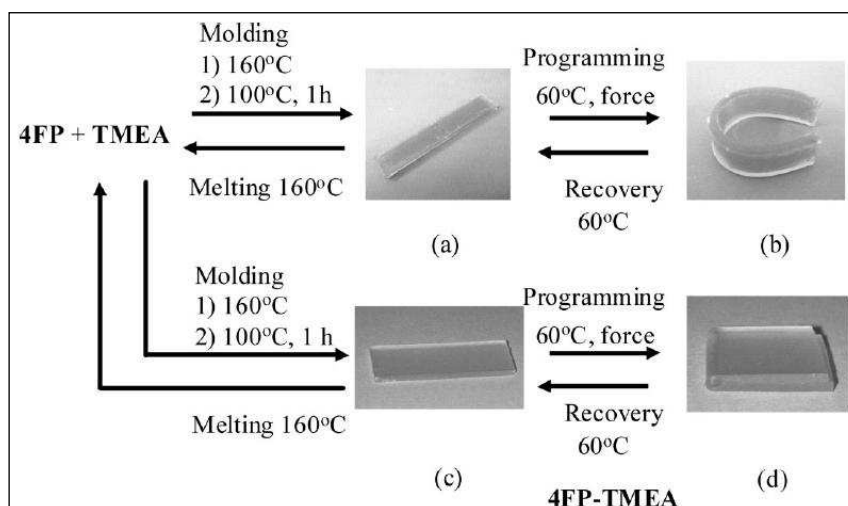


Figure II.27. Propriété de mémoire de forme du réseau PLA [54]

Afin de préparer un réseau de polymère autoréparable, l'équipe japonaise d'Ishida et Yoshie [40], [41], [55], [56] a mis en œuvre par la réaction de DA plusieurs réseaux thermoréversibles : un réseau à partir du poly(butylène succinate) biosourcé fonctionnalisé

furanne avec une bis- et une tris-maléimide, un réseau de polycaprolactone fonctionnalisé furanne avec une tris-maléimide et un réseau à partir du poly(éthylène adipate) avec une tris-maléimide. Les réseaux possèdent la propriété d'autoréparation comme le montre la figure II.28. Cette propriété est obtenue grâce à la réversibilité de la réaction de Diels-Alder. En effet, lors de la mise en contact des deux surfaces découpées, la température portée à 60°C déclenche la réaction de Diels-Alder entre les fonctions furanne et maléimide, engendrant la réparation du matériau.

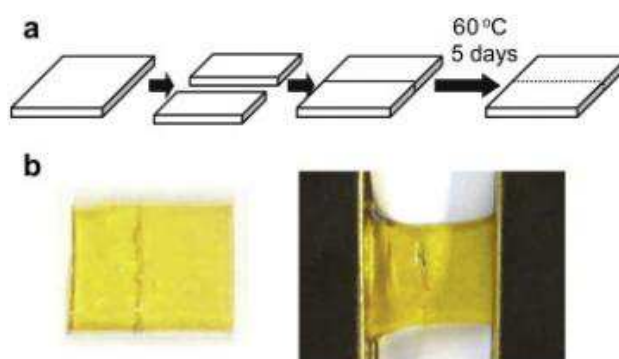


Figure II.28. Propriété d'autoréparation : (a) l'essai d'autoréparation : après découpage d'un échantillon de 1mm d'épaisseur en deux morceaux, les deux parties sont gardées en contact à 60°C pendant 5 jours. (b) les photos de l'échantillon réparé : relâché (gauche), étiré (droite)

ii. Réaction entre un multi-diène et un polymère fonctionnalisé diénophile

La réticulation d'un polymère fonctionnalisé diénophile par un multi-diène n'est pas très courante.

Parmi ces travaux, Gheneim et al. [57] ont obtenu un réseau élastomère thermoréversible par réaction de DA entre un polysiloxane fonctionnalisé maléimide et un bis-furanne afin d'obtenir un élastomère dé-réticulable. La réticulation par Diels-Alder se fait à température ambiante dans le chloroforme pendant 3 jours.

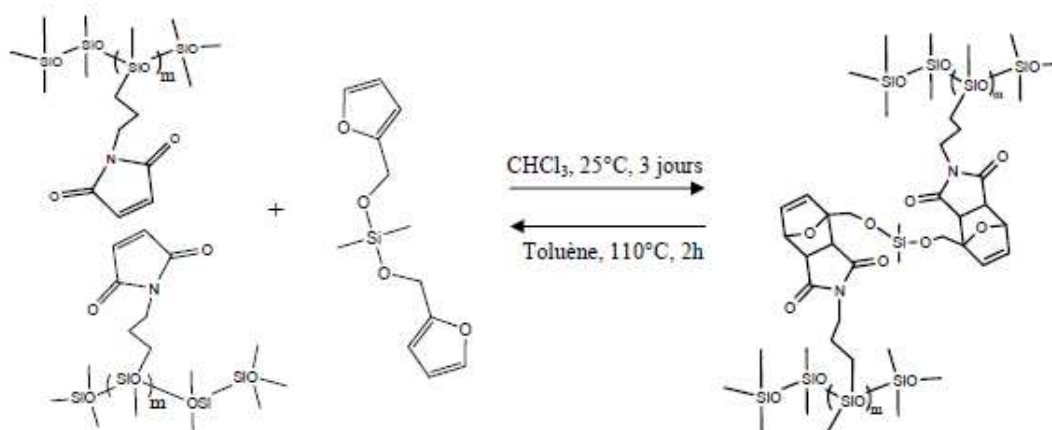


Figure II.29. Réticulation d'un polysiloxane fonctionnalisé maléimide par un bis-furanne [57]

La dé-réticulation par rDA se produit à 110°C dans le toluène en présence de N-phénylmaléimide pour piéger le bis-furanne et récupérer le polymère fonctionnalisé maléimide. L'analyse par CES du polymère résiduel obtenu montre qu'au cours de la rétro-Diels-Alder aucune dégradation n'est observée.

De même, l'équipe de Liu et al. [58] a réalisé un réseau à base de polyamide par réaction entre un polymère contenant des groupements pendants maléimide avec une molécule tris-furanne (TF) à 30°C dans le diméthylacétamide pendant 10 à 54 jours. La réaction de rétro-Diels-Alder est confirmée par des tests de solubilité à chaud.

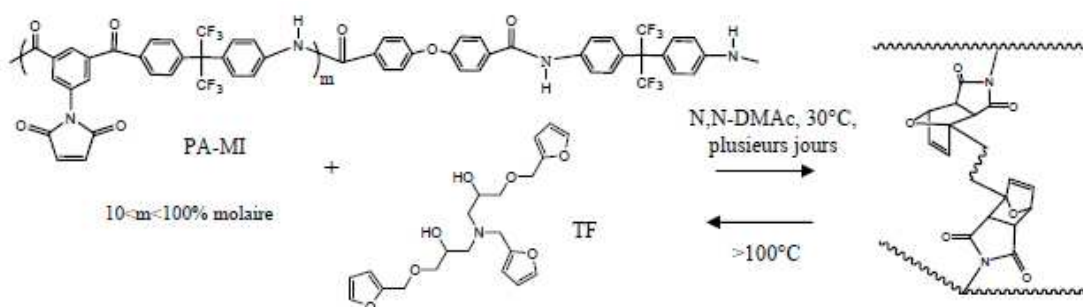


Figure II.30. Réticulation du polyamide par DA [58]

b. Par mélange de molécules multi-diérophile avec des molécules multi-diène

Les structures obtenues par DA entre des molécules multi-diérophile et des molécules multi-diène sont généralement denses. Cependant, les réseaux les plus denses sont aussi les plus fragiles. La réaction de Diels-Alder, grâce à sa thermo-réversibilité peut permettre l'obtention de matériaux autoréparables.

Parmi ces recherches, Chen et al. [59], [60] ont reporté des études concernant l'utilisation de la réaction de Diels-Alder entre un tétra-furanne et une bis-maléimide ou une tris-maléimide pour obtenir un réseau de polymère autoréparable. Le premier système (Figure II.31) est construit à partir du tétra-furanne et d'une maléimide trifonctionnelle à 75°C pendant 3 heures et la rDA a été obtenue à 120°C.

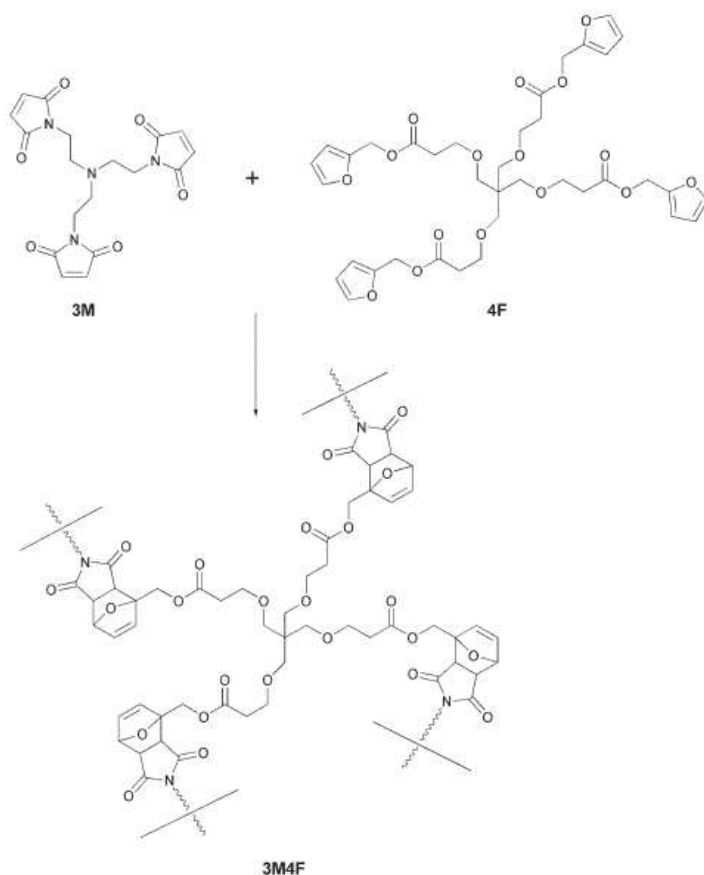


Figure II.31. Synthèse d'un réseau polymère très dense par Diels-Alder [59]

Une réparation de l'ordre de 57% a été observée avec le système incluant l'utilisation du tétra-furanne et la tris-maléimide. Afin d'améliorer ces résultats, une deuxième étude a été faite en utilisant deux bis-maléimides (figure II.32). Les tests de réparation effectués sur le polymère ont montré que la réparation d'une première fracture était de l'ordre de 80%. La réparation d'une seconde fracture était estimée à 78%. L'amélioration du taux de réparation est attribuée à la réduction de l'encombrement stérique observée en présence de la tris-maléimide.

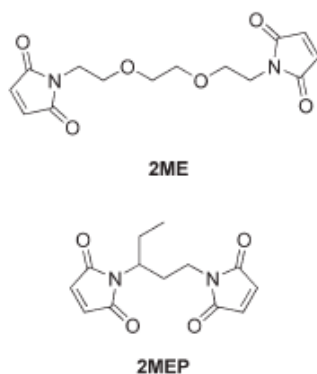


Figure II.32. Structure des deux bis-maléimides utilisées [60]

Liu et al. [61] réalisent par ailleurs un réseau à partir de molécules de tris-maléimide et de tris-furanne (Figure II.33) mélangées pendant 12h à 50°C et sans solvant. La dé-réticulation du réseau se produit à partir de 90°C. Ces auteurs étudient la cinétique de la DA et rDA qui se révèlent être des réactions du second ordre et mettent en évidence la réparabilité du matériau par MEB (Figure II.34). En effet, après l'application d'une entaille sur l'échantillon réticulé, celui-ci peut être réparé par chauffage au-delà de la température de la rDA puis refroidissement jusqu'à la température ambiante.

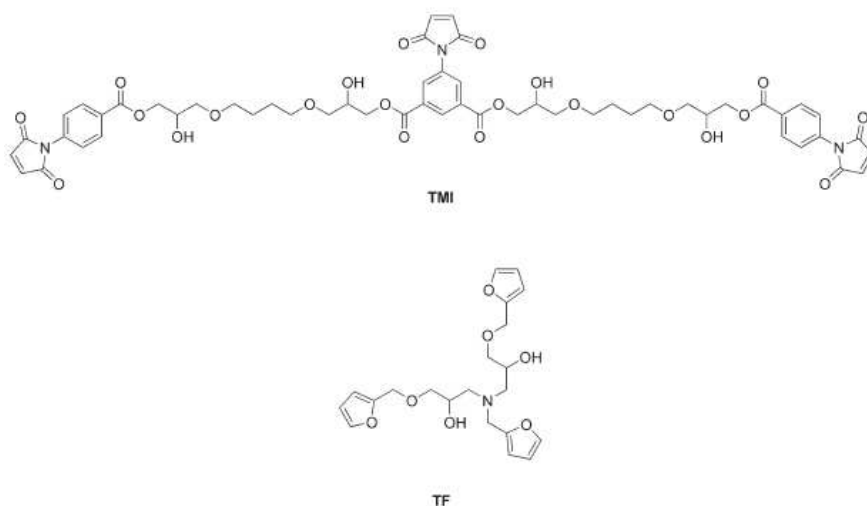


Figure II.33. Structure de la tris-maléimide et du tris-furanne [61]

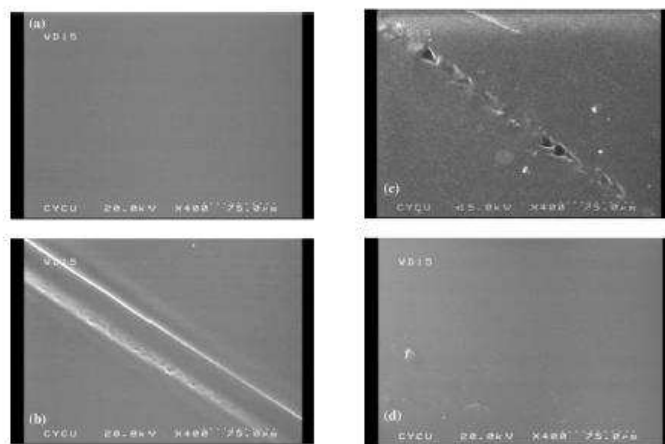


Figure II.34. Photos MEB pour l'autoréparation de l'échantillon : (a) échantillon réticulé initial, (b) échantillon (a) entaillé, (c) échantillon (b) chauffé à 120°C, (d) échantillon (c) totalement réparé. [61]

Au fil de l'avancée des recherches sur les réseaux de polymères obtenus par DA, de nouvelles méthodes de caractérisation des structures apparaissent. Par exemple, Adzima et al. [62] ont effectué une étude rhéologique sur un système réticulé à partir d'une bis-maléimide et d'un tris-furanne. La conversion à l'équilibre est déterminée par IR-TF et montre une conversion de 74% à 85°C et de 24% à 155°C, ce qui prouve la réversibilité de la réticulation. De plus, grâce aux analyses IR-TF, le point de gel a pu être déterminé et est obtenu à 92°C. Les analyses rhéologiques à trois différentes températures : 95°C (température au dessus de la rDA), 91°C (proche du point de gel) et 87°C (température au dessous du point de gel) montrent un comportement d'un liquide à haute température où G'' est supérieur à G' , deux modules égaux à la température du gel et le comportement d'un réseau réticulé à basse température.

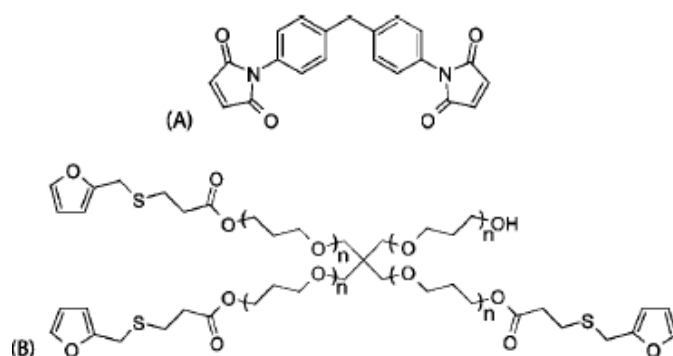


Figure II.35. Monomères utilisés pour former le réseau [62]

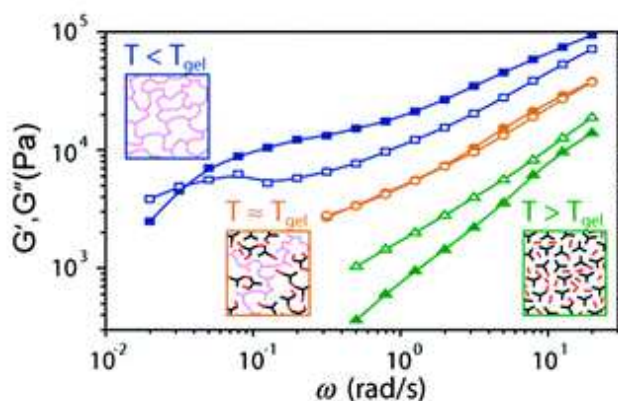


Figure II.36. Courbes rhéologiques à différentes étapes de la réticulation (G' : symboles pleins et G'' : symboles vides) [62]

Des réseaux très denses ont été obtenus par réaction de Diels-Alder entre des molécules multifonctionnelles. La nature thermoréversible de cette réaction a permis l'obtention d'un matériau recyclable et autoréparable.

c. Par DA entre chaînes fonctionnalisées diène et diénophile

Chujo et al. [63] ont été parmi les premiers à exploiter la thermo-réversibilité de la réaction de Diels-Alder afin d'obtenir un réseau de polymère réversible et ce, depuis le début des années 90. Le réseau a été obtenu à partir d'un mélange de poly(N-acétyléthylèneimine) comportant des groupements pendants furanne ou maléimide (Figure II.37). Le mélange se fait en masse et à température ambiante pendant une semaine. La réaction de rDA se produit dans un solvant polaire à 80°C après 2 heures.

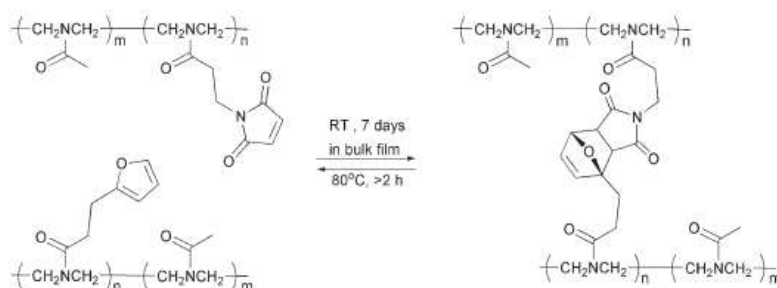


Figure II.37. Réticulation réversible d'un réseau obtenu par DA entre deux polymères fonctionnalisés [63]

Deux années après, l'équipe de Canary et al. [64] forme un réseau réticulé de polystyrène à partir de deux polystyrènes fonctionnalisés maléimide ou furanne. La gélification du polymère est obtenue dans l'acétophénone à 25°C pendant 24 heures.

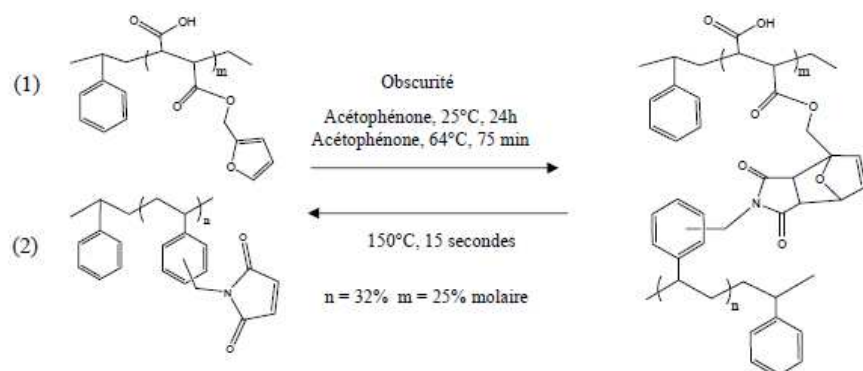


Figure II.38. Réticulation de PS par DA [64]

Cinq cycles de DA/rDA ont pu être réalisés. Les températures de DA et rDA ont été mises en évidence par DSC par la présence d'un pic exothermique à 60°C observé au cours du refroidissement et attribué à la DA, et d'un pic endothermique à 113°C observé lors du chauffage et relatif à la rDA.

De même, Zewert et al. [65] développent pour des applications en électrophorèse des réseaux à partir du poly(N-acétyléthylenimine). Plusieurs solvants ont été testés et les auteurs ont observé que la réticulation se produisait avec pratiquement la même vitesse et avec les mêmes rendements dans le méthanol, dans l'eau et dans la DMF.

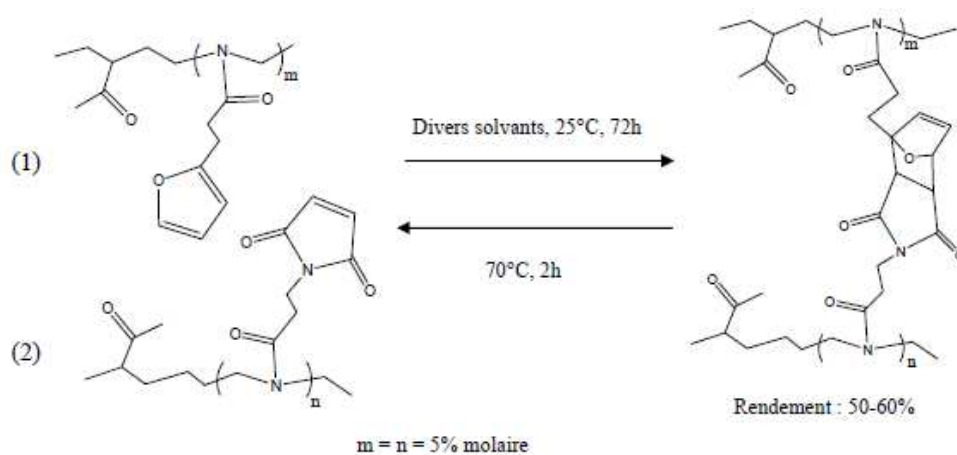


Figure II.39. Réticulation du poly(N-acétyléthylenimine) par DA [65]

Le gel obtenu par DA possède une bonne résistance à l'hydrolyse, une facilité de mise en forme dans des solvants appropriés pour l'électrophorèse et une réversibilité par rDA.

Par la même stratégie, Liu et al. [66] obtiennent la réticulation réversible d'un polyamide fonctionnalisé furanne et maléimide (Figure II.40). La réaction de réticulation se fait à 50°C pendant 12 heures en masse. La rétro-réaction se fait au-delà de 150°C.

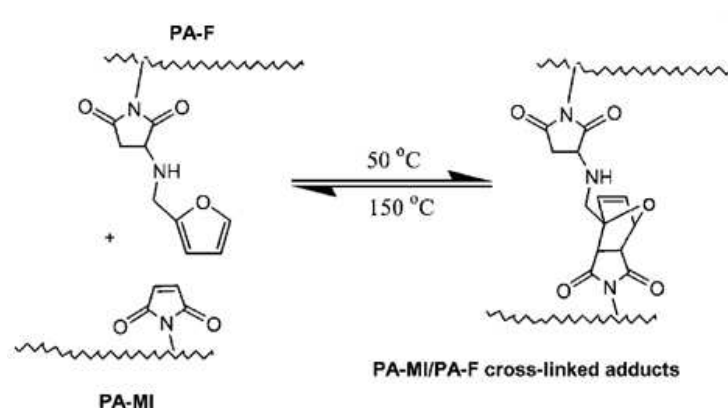


Figure II.40. Réticulation du polyamide par DA [66]

La réaction de Diels-Alder a été aussi utilisée dans le domaine de la synthèse de réseaux hybrides organique/inorganique. Une étude sur ces réseaux interpénétrés hybrides a été reportée par Imai et al. [67]. La réaction se fait à température ambiante en présence du tétraméthoxysilane. L'efficacité de la réaction est quantifiée par spectroscopie UV et IR pour différentes compositions en polymères modifiés et en tétraméthoxysilane et à des durées d'agitation différentes.

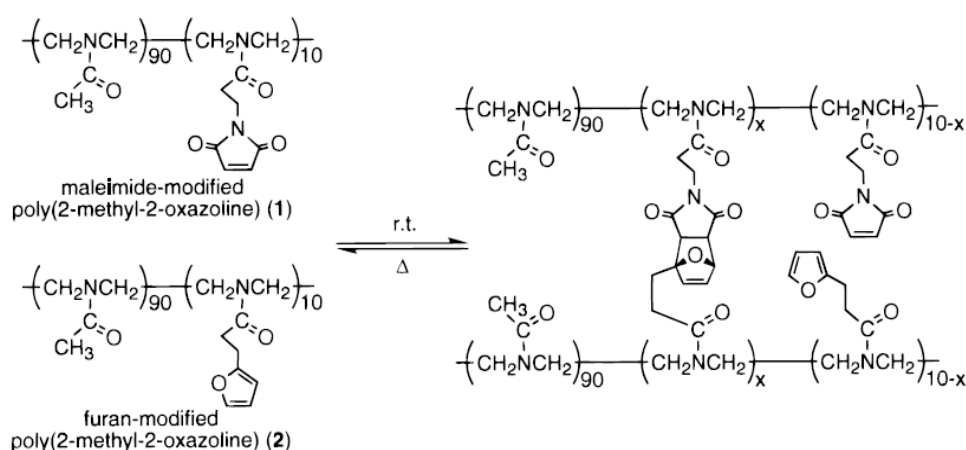


Figure II.41. Réactions de DA et rDA reportées par Imai et al. [67]

La formation de réseau hybride a permis une amélioration de la résistance aux solvants du polymère. Plusieurs cycles de DA/rDA ont pu être obtenus, ce qui entraîne une possibilité de recyclage du réseau.

L'utilisation des fonctions diènes et diénophiles ouvre également la voie à la formation de polymères à propriétés optoélectroniques. Ainsi, Luo et al. [68] obtiennent un réseau réversible ayant de bonnes propriétés optoélectroniques à partir d'un polymère contenant un chromophore et portant à la fois des fonctions furanne et des fonctions maléimide dont la double liaison a été préalablement protégée. Dans un premier temps, le polymère est chauffé à 125°C pendant 30 minutes afin de déprotéger la maléimide. Un champ magnétique permettant d'aligner les chromophores est ensuite appliqué, suivi d'un refroidissement lent pour former le réseau. Un pic endothermique en DSC à 150°C indique une dissociation du réseau par rDA.

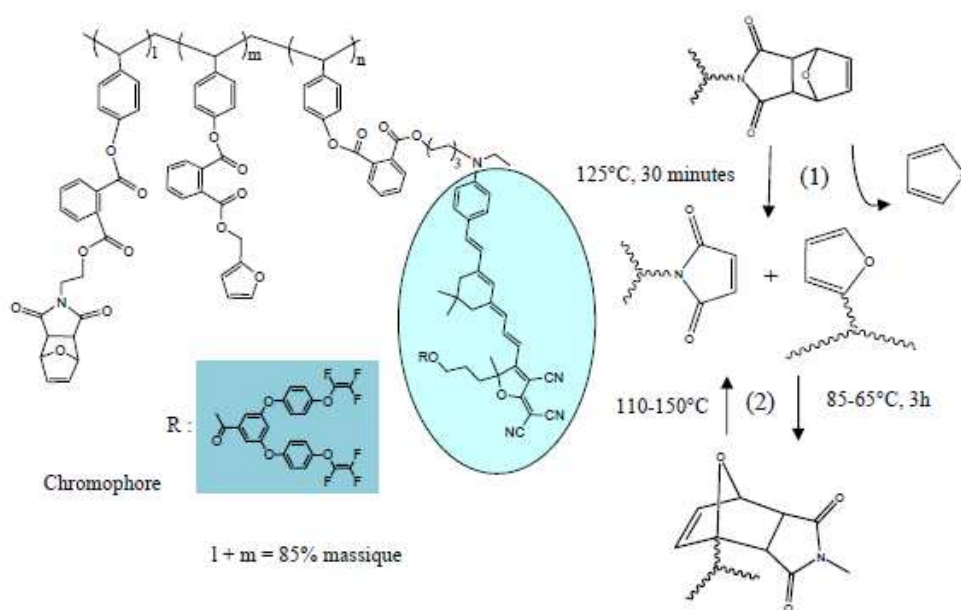


Figure II.42. Réticulation d'un réseau optique par DA [68]

Pour conclure, la réticulation par DA de polymères fonctionnalisés est une méthode aussi simple et s'applique dans des conditions aussi douces que dans le cas des molécules multi-fonctionnelles. Cependant, les rendements sont inférieurs à ceux obtenus avec des molécules multi-fonctionnelles et les réseaux obtenus sont moins denses. La rétro-réaction est souvent possible et certains travaux décrivent la possibilité d'effectuer plusieurs cycles.

d. Par ajout d'un adduit multi-fonctionnel

Cette méthode récente a été proposée pour la première fois par Magana et al. [69]. Elle permet d'obtenir en une seule étape des réseaux réversibles de polymères. Du polyéthylène a été réticulé par extrusion réactive par la réaction de Diels-Alder en ajoutant un agent de couplage de type furanne/maléimide avec deux fonctions acides. Les fonctions acides de l'adduit réagissent avec les fonctions époxy du polymère et un réseau peut ainsi se former. La formation du réseau a été suivie par IR-TF. Le réseau subit ensuite plusieurs cycles de DA/rDA et aucune dégradation significative au bout de 20 cycles n'a été observée.

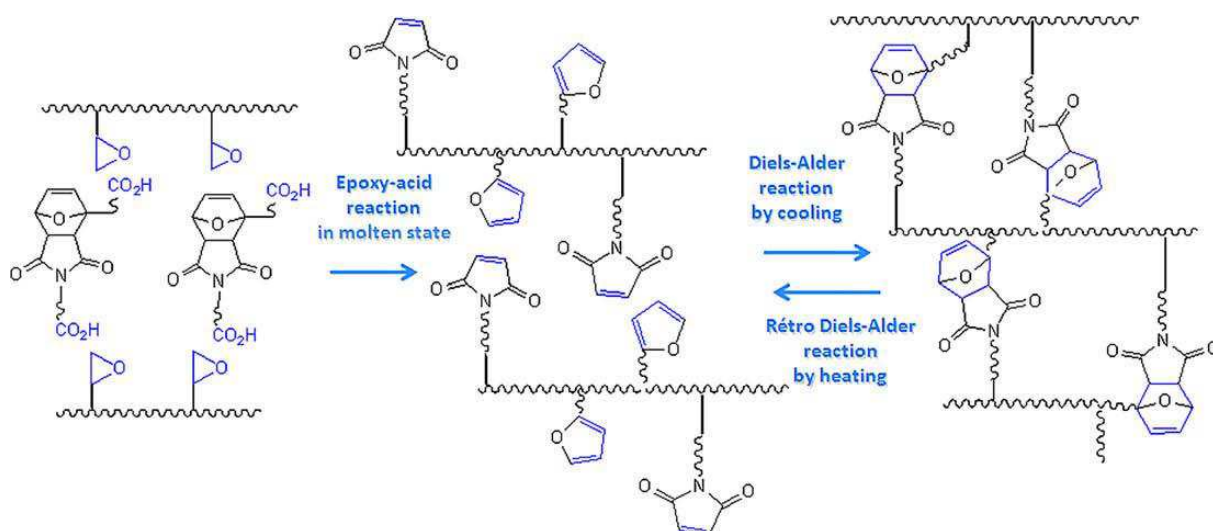


Figure II.43. Synthèse d'un réseau polymère polyéthylène-co-glycidylméthacrylate [69]

e. Réseaux à base de PMMA et de PU synthétisés par DA

Peu de travaux hormis quelques études assez récentes voire très récentes ont été effectués sur les réseaux thermoréversibles de polymères acryliques et urethane via les réactions de Diels-Alder. Essentiellement deux équipes se sont intéressées à ces matériaux, l'équipe de Kavitha pour les polyacrylates et celle de Gaina pour les polyurethanes.

i. Réseaux à base de PMMA

Kavitha et al. [70], [71] ont utilisé une bis-maléimide afin de réticuler un polyméthacrylate de méthyle fonctionnalisé par la fonction furanne. Le polymère fonctionnalisé est obtenu par copolymérisation par ARTP du méthacrylate de furfuryle et du méthacrylate de méthyle et présente une masse molaire moyenne en nombre M_n de 10000 g.mol^{-1} . La réticulation en présence de la bis-maléimide s'effectue à une température de 250°C pendant 24 heures, en solution dans le dichlorométhane.

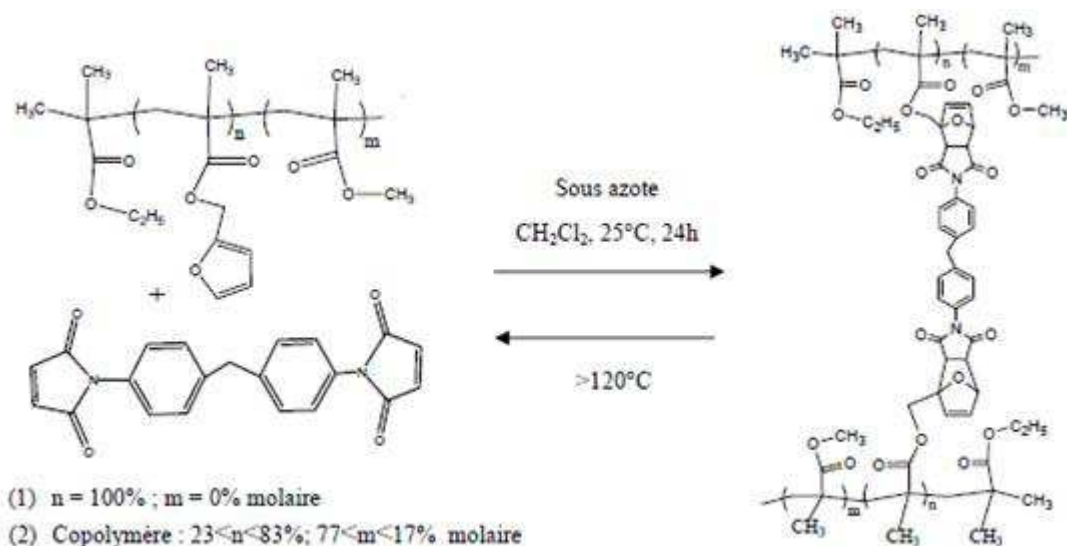


Figure II.44. Réticulation du PMMA fonctionnalisé furanne par DA [70]

Le réseau obtenu peut être dé-réticulé par simple augmentation de la température au dessus de 120°C. La thermo-réversibilité a été mise en évidence par DSC par la présence d'un pic endothermique observable lors du chauffage (relatif à la rDA) et d'un pic exothermique lors du refroidissement (relatif à la DA).

Ces mêmes auteurs ont reporté plus tard [72] les propriétés thermiques, mécaniques, la densité de réticulation ainsi que l'autoréparation de réseaux à base de polyméthacrylate de méthyle. Plusieurs polymères ont été étudiés. L'un est constitué de 100% de polyméthacrylate de furfuryle PFMA ($M_n = 6544 \text{ g.mol}^{-1}$) et les autres sont des copolymères de PFMA et de PMMA à différents pourcentages molaires ($M_n = 10060 \text{ g.mol}^{-1}$). Les réseaux respectifs sont obtenus par réticulation DA dans le dichlorométhane à température ambiante pendant 32 heures (Figure II.45).

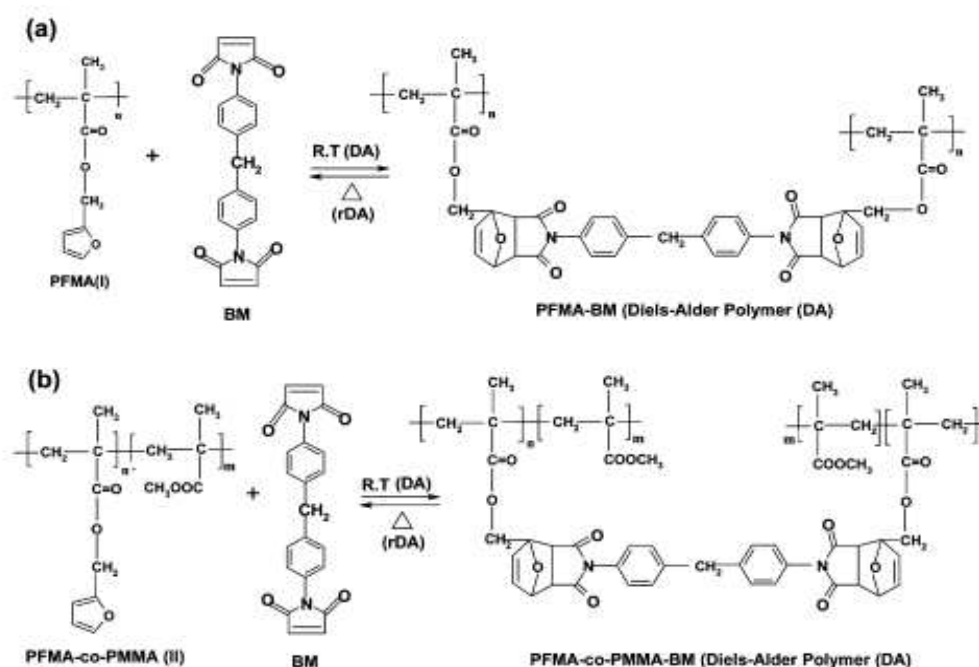


Figure II.45. Réactions de synthèse des réseaux PFMA et PFMA-co-PMMA [72]

Les tests de solubilité ont permis de confirmer la formation d'un réseau ainsi que sa réversibilité. En effet, le composé est insoluble dans le toluène à 25°C et soluble à 100°C après 9h de chauffe. Ces tests ont permis également le calcul de la densité de réticulation chimique par la procédure du « gonflement à l'équilibre ». Comme le montre le tableau II.1, la densité de réticulation augmente avec l'augmentation de la quantité du PFMA dans le copolymère. Ceci est dû à la présence de plus de fonctions furanne dans le milieu réactionnel. Toutefois, au-delà de 50% en PFMA, la densité de réticulation diminue avec l'augmentation de la quantité de ce dernier. Ce résultat est expliqué par les auteurs par la présence de réaction DA intramoléculaire entre la bis-maléimide et une deuxième fonction furanne présente sur la même chaîne PFMA. La réaction de DA intramoléculaire n'intervient pas dans le calcul de densité de réticulation puis qu'elle se fait dans la même chaîne polymère.

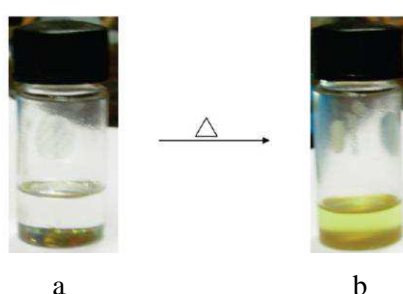


Figure II.46. Tests de solubilité dans le toluène : (a) à 25°C (insoluble), (b) à 100°C après 9h (soluble) [72]

Tableau II.1. Densité de réticulation des différents réseaux [72]

polymer	chemical CLD at room temperature, mol cm ⁻³	heating at 100 °C
PFMA	70.98	soluble
PFMA-co-PMMA (20:80)	108.16	soluble
PFMA-co-PMMA (50:50)	156.31	soluble
PFMA-co-PMMA (60:40)	108.86	soluble
PFMA-co-PMMA (80:20)	99.23	soluble

Grâce à la thermo-réversibilité du réseau, une nouvelle propriété est conférée au système « l'auto-cicatrisation ». L'auto-cicatrisation du réseau a été suivie par MEB (figure II.43). Une entaille a été faite à la surface du film par un couteau puis l'échantillon est chauffé à 120°C pendant 4h. Le clivage des liaisons covalentes se produit lentement grâce à la rDA. En raison de la rupture des liaisons entre le groupement furanne et la maléimide, le matériau devient de plus en plus mobile ce qui lui permet de combler les vides formés lors de la découpe. Enfin, le matériau retrouve sa structure initiale et est complètement réparé.

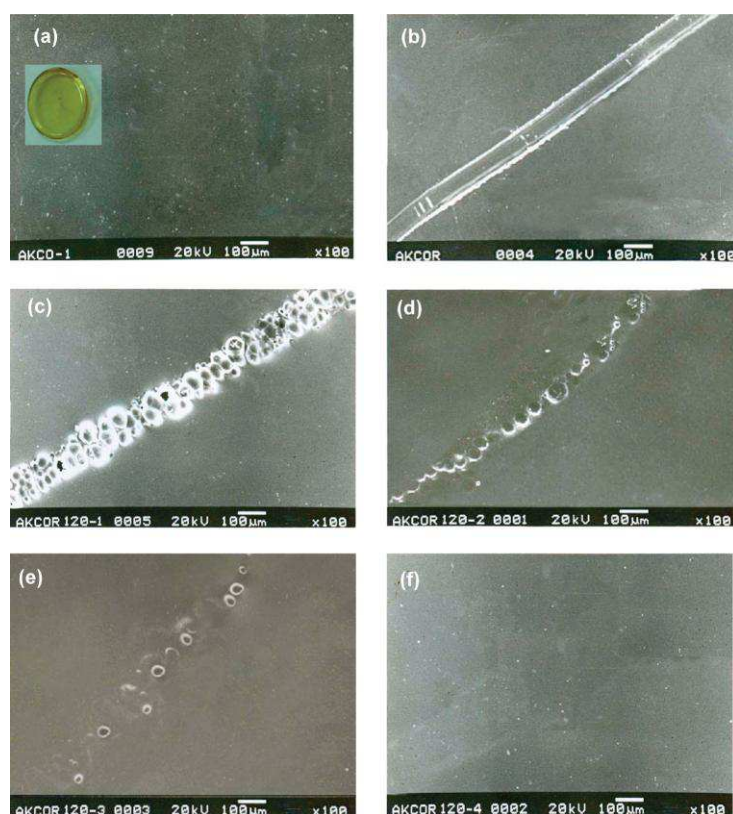


Figure II.47. Etude de l'auto-cicatrisation du réseau PFMA. (a) le polymère réticulé, (b) l'échantillon découpé et (c-f) les étapes de réparation du réseau à 1, 2, 3 et 4h. [72]

ii. Réseaux à base de PU

Une première étude sur les réseaux à base de PU obtenus par la réaction de DA a été décrite par Laita et al. [73] en 1997. Le réseau, synthétisé par la réaction entre un polyuréthane fonctionnalisé furanne et une bis-maléimide, ne présente aucune réversibilité.

Tout récemment, en 2012, l'équipe de Gaina [74] rapporte l'utilisation d'une nouvelle stratégie permettant l'obtention de réseaux polyuréthane thermoréversibles. Un adduit bifonctionnel époxy est obtenu par réaction de Diels-Alder entre un uréthane bis-maléimide et un époxy-furanne. L'adduit obtenu est ensuite réticulé par la réaction époxy-amine en utilisant deux différentes diamines (Figure II.48).

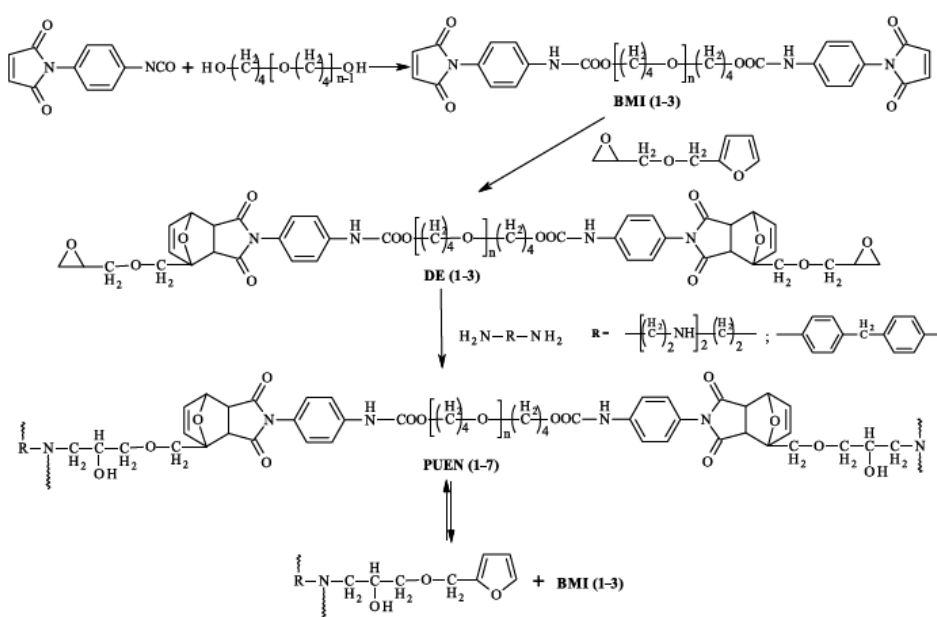


Figure II.48. Réactions de synthèse d'un réseau PU thermoréversible [74]

Les différents réseaux obtenus ont été caractérisés par DSC, ATG et DMA. La thermoréversibilité a été soulignée par DSC et DMA. En effet, un pic endothermique aux alentours de 130°C a été observé en DSC ainsi qu'une chute du module élastique à 116°C en DMA.

D'autres études à base de copolymères polycaprolactone-uréthane à faible concentration en fonctions uréthane, ont été établies par l'équipe de Yoshie [75], [76] et l'équipe de Dubois [77].

En 2011, Yoshie et al. [75] ont étudié l'effet des liaisons hydrogène dues à la présence de la fonction uréthane sur les propriétés du réseau PCL. Pour cela, ils ont utilisé trois PCL fonctionnalisés par des fonctions furanne au moyen de réactions chimiques différentes. Ils introduisent ainsi les fonctions amide, ester et uréthane dans le polymère (Figure II.49). Dans chaque cas, les réseaux sont obtenus par réaction à 145°C pendant 20 minutes puis à 70°C pendant 24 ou 48 heures.

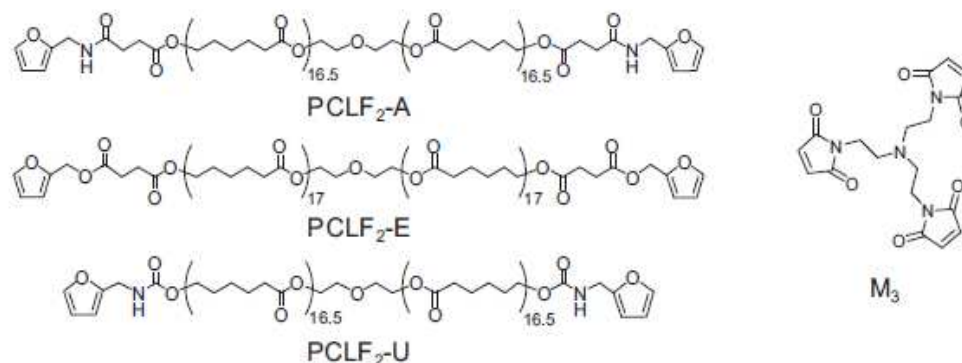


Figure II.49. Réactifs diène et diénophile utilisés pour former les réseaux par DA [75]

Les auteurs ont affirmé que la variation du substituant se trouvant au voisinage du furanne entraîne le déplacement de l'équilibre des réactions de DA et rDA. En effet, la réaction de rDA est plus importante dans l'ordre ester > uréthane > amide et la densité de réticulation est plus élevée dans l'ordre amide > uréthane > ester. Ils ont expliqué ceci par la présence de la liaison hydrogène entre le groupement C=O de la maléimide et N-H de l'uréthane ou de l'amide.

Dubois et al. [77] ont réussi à synthétiser des réseaux polycaprolactone-uréthane ayant des propriétés de mémoire de forme. Le polymère fonctionnalisé est obtenu par réaction entre un PCL-diol ou tétraol et un diisocyanate et l'alcool furfurylique. Le polymère obtenu est réticulé par DA en présence d'une bis-maléimide à 80°C pendant 30 minutes (Figure II.50).

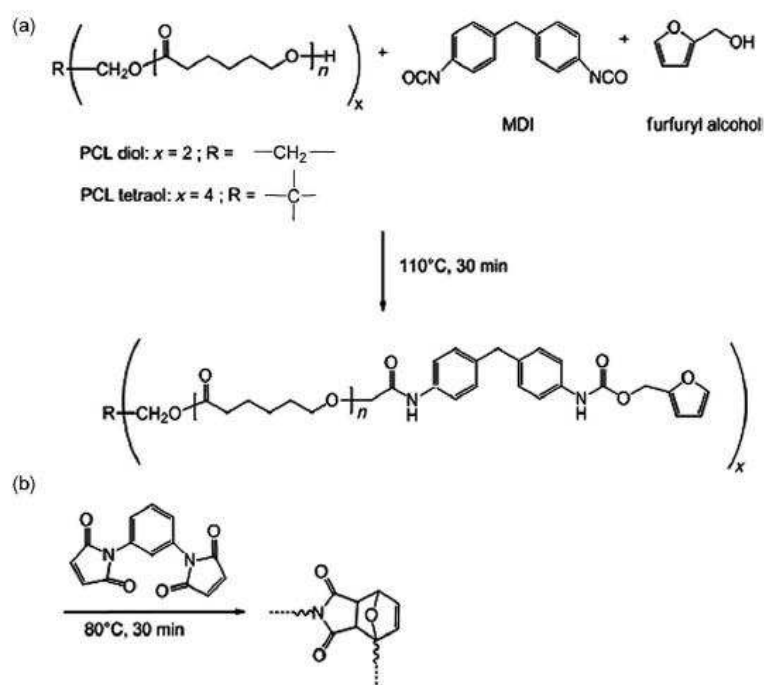


Figure II.50. Réactions de synthèse du polymère fonctionnalisé furanne et du réseau respectif [77]

La propriété de mémoire de forme a été évaluée à l'aide d'un dispositif de traction. Les échantillons ont été chauffés à 80°C pendant 20 minutes puis étirés en appliquant une contrainte constante (20N). Ils ont ensuite été refroidis jusqu'à 15°C pour fixer la forme temporaire. Enfin, un chauffage à 70°C à l'aide d'un bain d'eau chaude permet la récupération de la forme permanente. Le recouvrement de ces systèmes a été obtenu après 2 secondes.

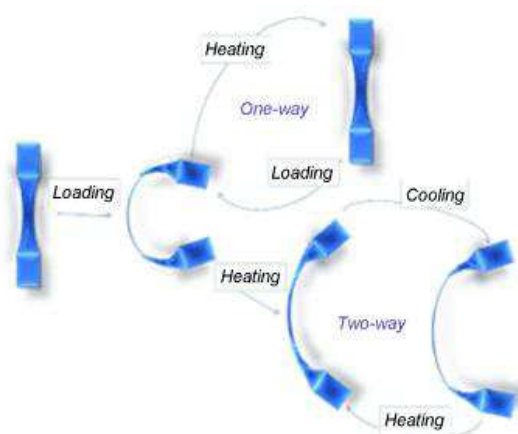


Figure II.51. Essais de mémoire de forme [77]

III. LA REACTION DE DIELS-ALDER APPLIQUEE AUX MELANGES DE POLYMERES IMMISCIBLES

Le mélange de polymères est considéré comme une alternative à moindre coût dans le domaine de la synthèse de polymères. En effet, il permet le développement de nouveaux matériaux en combinant les propriétés de chaque polymère. C'est aussi une des voies majeures suivies pour le recyclage des matières plastiques en fin de vie.

Dans ce chapitre, une première partie traite de généralités sur les mélanges de polymères, leur morphologie et les procédures de compatibilisation de mélanges immiscibles. La deuxième partie est axée plus particulièrement sur les mélanges PMMA/PU.

1. *Les mélanges de polymères*

Les mélanges de polymères peuvent se répartir en trois catégories: les mélanges miscibles, partiellement miscibles et immiscibles. Même si la mise au point de nouveaux matériaux par la « voie » mélange est attractive, la plupart des polymères sont immiscibles. La miscibilité, est fortement liée à la structure chimique, à la distribution des masses, et à l'architecture des polymères non mélangés et résulte d'une faible adhésion et d'une forte tension interfaciale. Aussi, afin d'améliorer l'interface entre deux polymères non miscibles ou partiellement miscibles, une compatibilisation est nécessaire.

a. *Généralités*

Le phénomène de miscibilité totale est rare dans le cas des polymères. En effet, on rencontre souvent des polymères immiscibles ou partiellement miscibles. On parle de polymères immiscibles quand leur mélange forme deux ou plusieurs phases pour toute composition et à toute température. Par contre, des polymères partiellement miscibles présentent des cas de miscibilité à certaines compositions et températures.

La miscibilité entre différents polymères est gérée par les lois de la thermodynamique. En effet, pour que deux polymères soient complètement miscibles il faut que l'énergie libre du mélange ΔG_M soit négative.

D'une façon générale l'énergie libre de mélange est fonction de l'enthalpie ΔH_M et de l'entropie ΔS_M du mélange :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (\text{III.1})$$

Une énergie libre de mélange négative est obtenue lorsque les chaînes sont très courtes (ΔS_M très élevée) ou lorsque l'enthalpie de mélange n'est que faiblement positive.

Dans certains cas, lorsque des interactions attractives de type liaisons hydrogène se forment entre les différents composants du mélange, l'énergie libre du mélange devient négative. Alors, le mélange formé peut être homogène. Dans ce cas, l'énergie libre de mélange peut être calculée grâce à la théorie de Flory-Huggins, ne tenant pas compte des interactions de type London et Van der Waals.

L'énergie libre de mélange s'écrit :

$$\Delta G_M = kT \left(\frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B + \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B \right) \quad (\text{III.2})$$

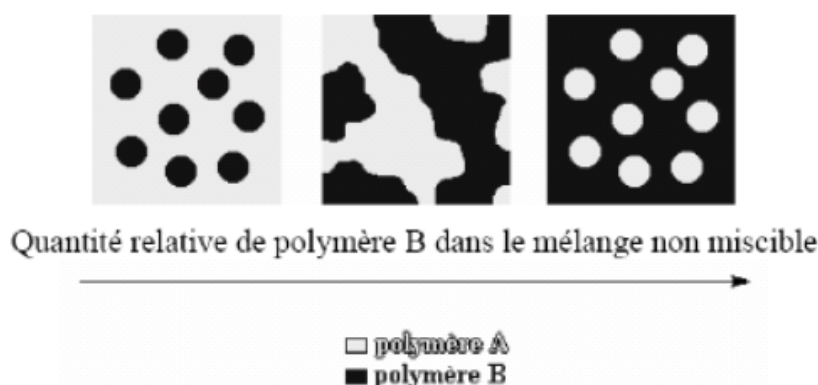
avec Φ_A et Φ_B les fractions volumiques des polymères (A) et (B),

N_A et N_B les degrés de polymérisation de (A) et (B),

χ_{AB} le paramètre d'interaction entre (A) et (B),

T la température absolue et k constante de Boltzmann.

Lorsque des polymères non miscibles sont mélangés, un système multiphasique se forme. Les propriétés physiques et mécaniques vont dépendre, dans ce cas, de la répartition des phases. En fonction des proportions des polymères utilisés, deux types de morphologie sont envisageables. Lorsque l'un des polymères est majoritaire par rapport au second, une morphologie goutte (ou nodulaire) est privilégiée : le polymère minoritaire est alors dispersé sous forme de gouttes dans le polymère majoritaire constituant la matrice (figure III.1 a et c). Par contre, quand les proportions des deux polymères sont proches et que le seuil de percolation est atteint, une morphologie co-continue est obtenue (figure III.1 b).



III.1. Evolution de la morphologie dans un mélange de polymères non miscibles en fonction de la proportion d'un polymère par rapport à l'autre.

Les propriétés physiques et mécaniques des mélanges de polymères dépendent essentiellement de la nature de l'interface entre les deux polymères immiscibles. En effet, une faible tension interfaciale est à l'origine de bonnes propriétés. Afin de réduire la tension interfaciale dans un mélange de polymères immiscibles, on a souvent recours à la compatibilisation.

b. Procédures de compatibilisation de mélanges de polymères

Il existe plusieurs méthodes pour retarder ou éliminer le processus de séparation de phases dans un mélange, appelées procédés de compatibilisation [78]:

- Utilisation d'agents compatibilisants non réactifs comme les copolymères greffés ou à bloc.
- Utilisation de techniques qui permettent de ralentir les taux de diffusion en mélangeant des polymères de haute masse molaire et les co-cristalliser
- Utilisation de techniques permettant de prévenir la ségrégation : par réticulation, par formation d'IPN (réseaux interpénétrés) ou par blocage mécanique des composants
- Utilisation d'un polymère fonctionnalisé ou d'un polymère réactif : l'un des composants du mélange a été modifié par fonctionnalisation ou par copolymérisation, afin d'offrir des groupes réactifs qui sont capables de réagir chimiquement avec le second composant du mélange
- Compatibilisation réactive "in situ": elle se fait par addition d'une petite molécule avec une double fonctionnalité lui permettant réagir avec les deux composants du mélange. L'utilisation d'une petite quantité de solvant est souvent nécessaire afin de

transporter la molécule à l'interface entre les deux polymères. De ce fait, les deux polymères sont liés chimiquement.

- Compatibilisation par transestérification : elle se fait par réactions d'échange, en particulier en masse, de deux polycondensats. Le copolymère à bloc obtenu agit comme agent de compatibilisation pour le mélange de polymères correspondant.
- Procédures mécaniques : ces méthodes sont utilisées pour promouvoir la compatibilisation chimique au cours de la mise en œuvre sans ajout de réactif. Lors de l'extrusion ou l'injection de polymères, les températures élevées, les importants cisaillements et tensions génèrent des radicaux macromoléculaires "in situ" par action mécano-chimique. Dans le cas d'un mélange de polymères immiscibles, la recombinaison de ces radicaux peut produire des macromolécules à blocs des polymères d'origine. Ces nouvelles macromolécules ont la structure de compatibilisants et sont censées agir en tant que tels.

Dans ce qui suit, la compatibilisation réactive ainsi que la compatibilisation par formation d'IPN sont développées.

i. Compatibilisation réactive

Il existe deux voies de compatibilisation faisant intervenir des fonctions réactives. La première consiste à ajouter un nouveau composant au mélange, souvent en petite quantité, appelé agent compatibilisant. Ce dernier réagit chimiquement avec les différentes phases du mélange et peut être un copolymère (greffé ou à blocs) ou encore un produit chimique de faible masse molaire. La deuxième voie consiste à ajouter des polymères fonctionnalisés capables de créer des interactions spécifiques et/ou des réactions chimiques. Pendant le mélange, des copolymères greffés sont formés in situ.

Les réactions chimiques les plus fréquemment utilisées en compatibilisation (figure III.2) sont des réactions classiques de la chimie organique, comme les réactions epoxy/anhydride ou encore lactame/amine permettant un couplage covalent, mais aussi des réactions non covalentes assurant un couplage ionique.

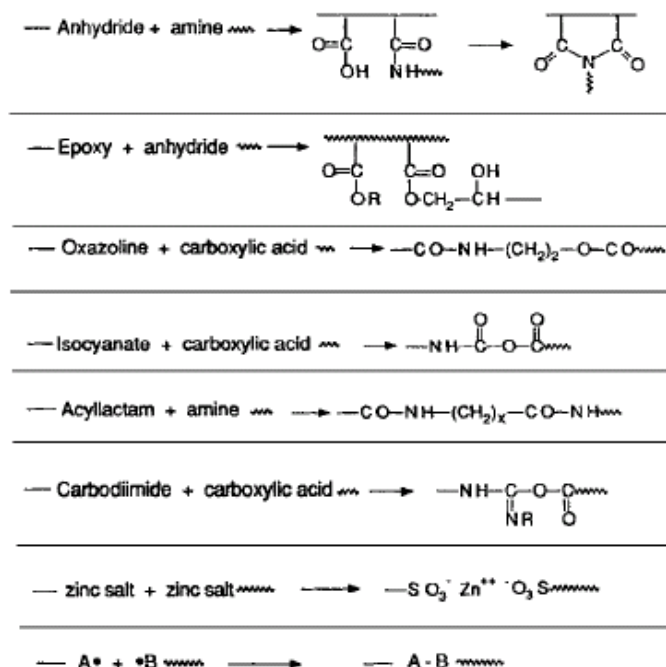


Figure III.2. Exemples de réactions de compatibilisation [79]

Très peu de travaux sur la réaction de Diels-Alder appliquée à la compatibilisation de polymères sont développés.

Gramlich et al. [80] ont étudié l'effet de la réaction de Diels-Alder sur la compatibilisation d'un mélange de poly(acide lactique) et d'huile de soja. Le poly(acide lactique) est préalablement fonctionnalisé maléimide et ce, par réaction de polymérisation par ouverture de cycle entre le L-lactide et N-2-hydroxyéthylmaléimide en présence de l'octanoate d'étain (Figure III.3). Puis les mélanges sont réalisés en voie solvant ainsi qu'en voie fondue. Les mélanges synthétisés par voie solvant, sont obtenus par dissolution des deux composants dans le toluène à 110°C pendant 18 heures. Les mélanges en milieu fondu sont obtenus à 190°C après un mélangeage mécanique pendant 10 minutes. La compatibilisation de mélange se fait par formation d'un copolymère poly(acide lactique)-co-huile de soja (PLLA-CS) par réaction de Diels-Alder (Figure III.4).

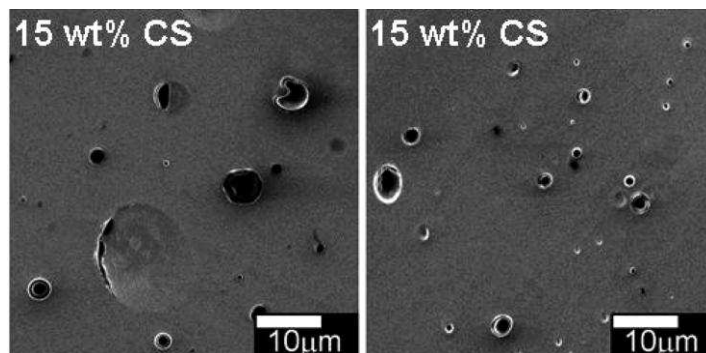


Figure III.5. Photos MEB du mélange PLLA/CS : (a) sans compatibilisation, (b) avec compatibilisation par Diels-Alder [80]

Costanzo et al. [81] ont étudié la compatibilisation par Diels-Alder d'un mélange de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA et de particules d'or. Les particules d'or sont modifiées par un copolymère PEG-*b*-PS obtenu par Diels-Alder et ont une structure « *core-shell* ». Grâce à la modification chimique des particules, ces dernières sont mieux dispersées dans la phase PMMA du copolymère (le PEG étant compatible avec le PMMA). Après rétro-Diels-Alder, les deux polymères PEG et PS se dissocient et les particules d'or migrent vers la phase PS vu l'incompatibilité entre le PS et le PMMA.

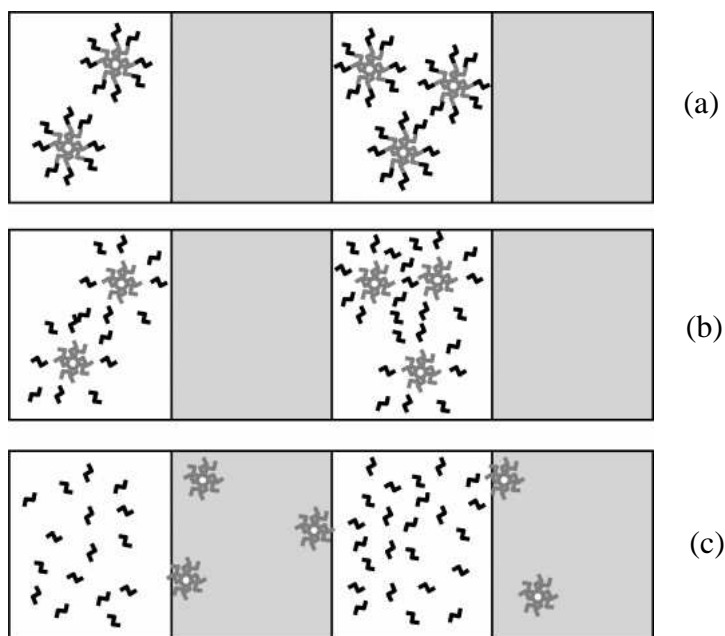


Figure III.6. principe de la compatibilisation : (a) les particules d'or modifiées dispersées dans la phase PMMA, (b) dissociation par rétro-Diels-Alder, (c) migration des particules dans la phase PS [81]

ii. Les réseaux interpénétrés IPN (InterPenetrating Networks)

Un réseau polymère interpénétré, IPN, est défini comme étant un mélange de deux ou plusieurs polymères sous forme de réseau, l'un d'entre eux au moins est synthétisé et/ou réticulé en présence de l'autre. Un IPN peut être distingué des mélanges de polymères, de polymères à blocs, ou de polymères greffés de deux façons : (1) un IPN gonfle et ne se dissout pas dans les solvants, et (2) le fluage et l'écoulement sont supprimés [78].

Il existe plusieurs types de réseaux interpénétrés [78]:

- IPN (I/II) séquentiel : en premier lieu, le réseau de polymère I est synthétisé. Ensuite, le monomère II ainsi que l'agent réticulant et l'activateur sont gonflés dans le réseau I par polymérisation in situ.
- Réseaux interpénétrés simultanés SIN : les monomères ou les prépolymères ainsi que des agents de réticulation et des activateurs des deux composants sont mélangés, suivi d'une polymérisation simultanée. Les synthèses impliquent des cinétiques de polymérisation en chaîne et par étapes. Bien que les deux polymérisations se déroulent simultanément, les taux des réactions sont rarement identiques.
- IPN latex : les polymères sont réalisés sous forme de latex, chaque particule constituant un micro-IPN. Selon les taux d'addition de monomère par rapport aux vitesses de polymérisation, de différents degrés d'interpénétration et de différentes morphologies peuvent être développés.
- IPN à gradient de concentration : dans ce cas, la composition globale ou la densité de réticulation du matériau varie d'un endroit à un autre au niveau macroscopique. Ces matériaux sont préparés par gonflement partiel du réseau polymère I par le mélange de monomères II, suivi d'une polymérisation rapide avant que l'équilibre diffusionnel ne soit atteint. Les films peuvent être réalisés avec un réseau de polymère I prédominant sur une surface, et le réseau de polymère II prédominant sur l'autre surface avec un gradient de composition partant de l'intérieur vers l'extérieur.
- IPN thermoplastique : quand la réticulation physique est utilisée plutôt que la réticulation chimique, les matériaux peuvent couler à des températures élevées. Ce sont des hybrides entre des mélanges de polymères et les IPN. Ces nœuds de réticulation impliquent généralement des copolymères à blocs, des ionomères et des phénomènes de semi-cristallinité.

- Semi-IPN : ce sont des compositions comportant un ou plusieurs polymères réticulés, et un ou plusieurs polymères linéaires ou ramifiés.

2. *Les mélanges PMMA/PU*

a. *Intérêt du mélange PMMA/PU*

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est l'un des polymères les plus utilisés dans le monde. Cependant, il est connu pour sa fragilité. Afin d'améliorer ses propriétés physiques et mécaniques, de nombreuses études ont été faites [82–84].

La méthode la plus commune pour l'amélioration de la ténacité du PMMA est de le mélanger avec un élastomère (par exemple le polyuréthane). Les élastomères utilisés pour renforcer la matrice PMMA sont obtenus par polymérisation en émulsion en plusieurs étapes [82]. Les particules obtenues, de morphologie « *core-shell* », sont ensuite dispersées soit directement dans le polymère soit dans le monomère qui sera par la suite polymérisé pour former la matrice [86–88]. La structure « *core-shell* » du renfort est obligatoire afin d'assurer un bon transfert de contraintes entre des phases ainsi qu'une meilleure adéquation entre les indices de réfraction des deux phases de manière à obtenir un matériau transparent. Pour atteindre le niveau souhaité de renforcement, de grandes quantités d'élastomère réticulé (20 à 30% en masse) sont souvent ajoutées au polymère avec une diminution du module élastique. Les particules élastomères réticulées conservent leur morphologie et leur taille pendant la mise en œuvre. Cette méthode permet ainsi de contrôler la morphologie et les propriétés des particules élastomères indépendamment de la matrice [88], [89].

b. *Les mélanges PMMA/PU non compatibilisés*

Poomali et al. [84] ont étudié les mélanges PMMA/TPU préparés par extrusion bi-vis à différentes proportions de mélange. Le comportement mécanique ainsi que la résistance à l'abrasion ont été étudiés. Une amélioration de l'allongement à la rupture a été obtenue.

Patricio et al. [90] ont utilisé des mélanges PMMA/TPU afin de fabriquer des membranes de séparation des gaz. Pour cela, ils ont étudié l'influence de la composition sur la morphologie, les propriétés thermiques et la perméabilité aux gaz. Un mélange PMMA/TPU (80/20) en masse présente trois différentes températures de transition vitreuse (Table III.1). La première est équivalente à celle du PU pur, la deuxième a été attribuée à une interphase avec une

grande miscibilité des deux polymères et la troisième représente la transition vitreuse d'une phase riche en PMMA. Une diminution de la T_g équivalente à celle du PMMA pur montre qu'il y a une certaine miscibilité entre les deux polymères. Les résultats d'IR-TF ont montré la présence d'une nouvelle bande d'absorption relative à l'interaction du groupement N-H du polyuréthane avec le groupement C=O du PMMA. Les photos MEB montrent la présence de deux phases distinctes avec une séparation submicrométrique.

Table III.1. Températures de transition vitreuses du PMMA, du PU et des différents mélanges

PU (wt%)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_{g3} (°C)
100	-51		
80	-51	25	90
60	-52	31	88
40	-52	30	74
20	-58	2	88
0			117

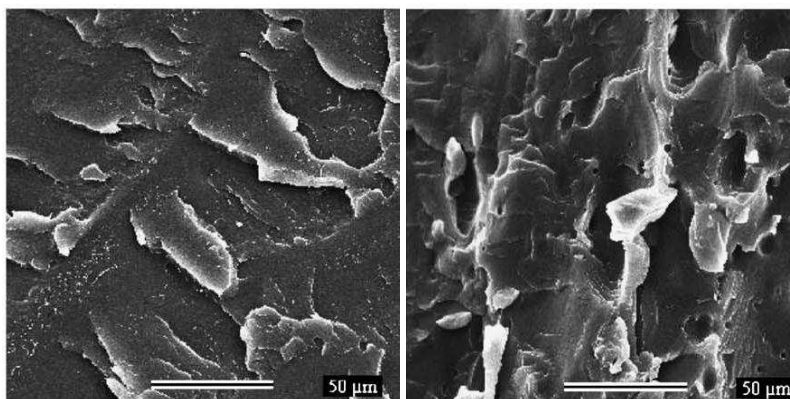


Figure III.6. Photos MEB du PMMA et du mélange PMMA/TPU 80/20 [90]

Les mélanges PMMA/PU peuvent aussi être formés in situ. En effet, l'équipe de Shumskii [91] ainsi que celle de Lipatov [92], [93] ont étudié les propriétés de mélanges PMMA/PU formés in situ.

Shumskii et al. [91] ont étudié la morphologie et le comportement rhéologique d'un mélange de PMMA/PU linéaires formé in situ. Tous les réactifs nécessaires pour la synthèse du PU ainsi que du PMMA sont mélangés et la polymérisation simultanée des deux polymères s'est effectuée à 60°C. La figure III.7 représente l'évolution de la morphologie lors de la formation

du mélange. Après une séparation de phase, une structure goutte dans une matrice est observée (Figure III.7.b). Dans les figure c et d, l'orientation est influencée par la vitesse de l'écoulement. Des phénomènes de coalescence et de destruction des gouttelettes sont observés.

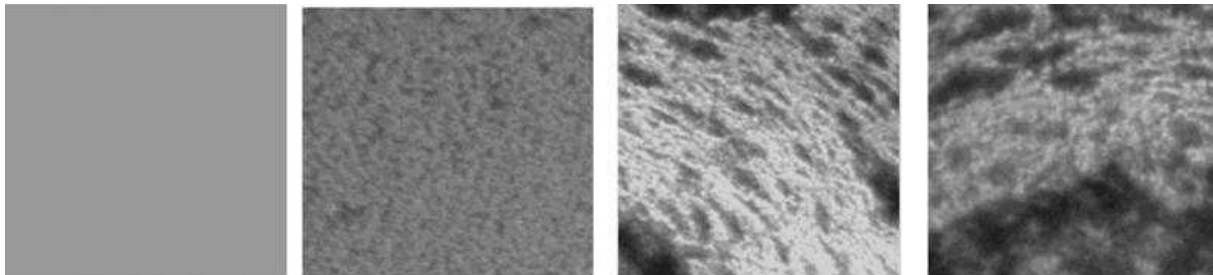


Figure III.7. Évolution de la morphologie du mélange formé in situ à différents temps de réaction : (a) 0 min, (b) 43 min, (c) 50 min et (d) 54 min. [91]

Lipatov et al. [92] ont étudié la cinétique de la réaction de formation du mélange PMMA/PU in situ. Une morphologie complexe est obtenue ressemblant à des IPNs mais avec des degrés de séparation de phases plus importants.

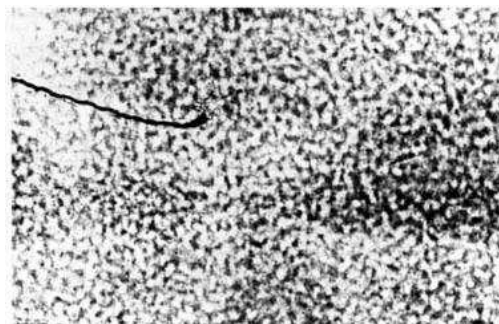


Figure III.8. Microphotographie du mélange PMMA/PU à 75/25 formé in situ [92]

c. Les mélanges PMMA/PU compatibilisés

Afin de compatibiliser les mélanges PMMA/PU, des IPN ont été souvent formés. En effet, une des premières études a été établie par Kim et al. [94] où ils comparent la morphologie d'IPNs PMMA/PU avec des semi-IPNs et des mélanges de polymères linéaires. Une dispersion plus fine est obtenue avec les IPNs.

Desai et al. [95] ont aussi étudié les propriétés morphologiques de réseaux interpénétrés PMMA/PU ainsi que leurs propriétés thermomécaniques. Ces réseaux sont obtenus en

plusieurs étapes. Le polyuréthane est tout d'abord prépolymérisé. Ensuite, le méthacrylate de méthyle ainsi que le catalyseur et l'amorceur sont ajoutés au mélange. L'ensemble est alors maintenu à 60°C pendant 15 minutes. Enfin la réticulation se fait à température ambiante pendant 15 heures puis à 80°C pendant 3 heures. Les observations en DSC montrent la présence de trois transitions vitreuses : une première à -70°C représentant celle du polyuréthane, une seconde à 100°C qui est celle du PMMA et enfin une intermédiaire variant de 10 à 15°C qui est relative à la phase enchevêtrée PMMA/PU. Ces résultats sont confirmés par les analyses morphologiques où un domaine de séparation de phases est observé (Figure III.9).

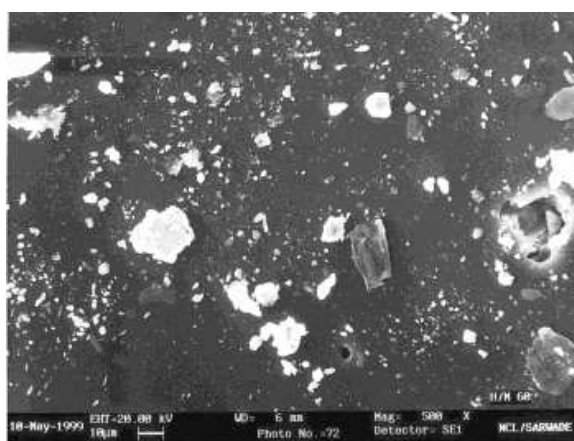


Figure III.9. Photo MEB de l'IPN PMMA/PU (40/60) [95]

De même, Kumar et al. [96–98] ont rapporté la formation de réseaux semi-interpénétrés PMMA/PU. Le réseau est obtenu par polymérisation successive du PU et du PMMA. Le polyuréthane est préalablement synthétisé puis gélifié dans le méthacrylate de méthyle qui est simultanément polymérisé. La stabilité thermique ainsi que les propriétés mécaniques ont été étudiées. Une augmentation de la quantité du PMMA dans le mélange entraîne une amélioration des propriétés mécaniques en traction mais aussi une diminution de la stabilité thermique.

Plus récemment, Kong et al. [99], [100] ont préparé des IPNs similaires à partir de polyuréthane et de PMMA. L'étude morphologique montre la présence de cinq phases : une phase sol, une phase riche en PU, une interphase riche en PU, une interphase riche en PMMA et une phase riche en PMMA.

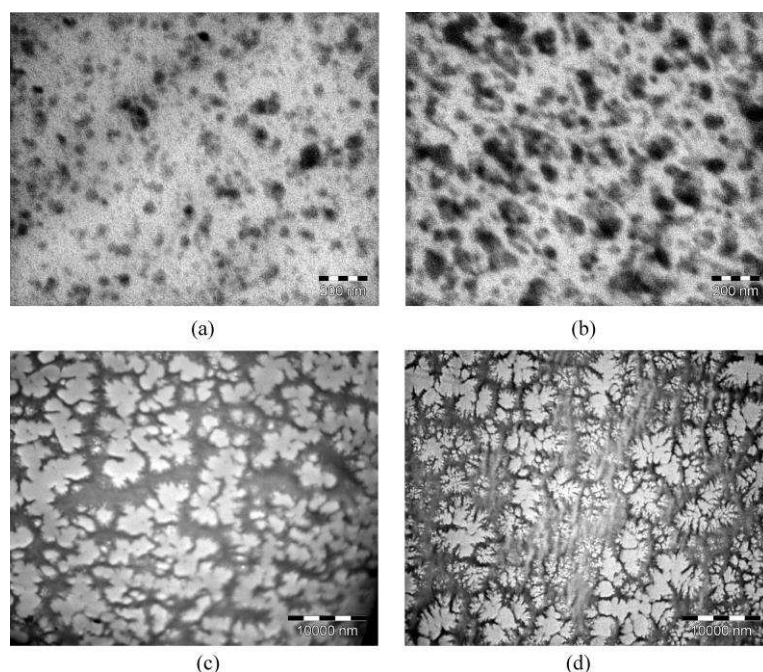


Figure III.10. Photos TEM des IPNs PMMA/PU : (a) PMMA/PU (85/15), (b) PMMA/PU (75/25), (c) PMMA/PU (65/35) et (d) PMMA/PU (55/45) [100]

IV. CONCLUSIONS

Ce chapitre bibliographique met en relief le grand intérêt de l'utilisation de la réaction de Diels-Alder dans la synthèse des polymères et plus particulièrement la synthèse de réseaux thermoréversibles. Cependant, l'efficacité de la réaction dépend de plusieurs paramètres dont la température, la nature des substituants présents sur les diènes et diénophiles.

Le couple furanne/maléimide est le couple le plus utilisé dans le cas des polymères. En effet, la réaction de Diels-Alder à partir de ce couple se fait à des températures relativement basses (de 25 à 60°C). La rétro-réaction est souvent possible et se fait à des températures variant de 100 à 150°C. Quelques travaux cependant, font intervenir l'anthracène en tant que diène pour l'élaboration de structures stables à haute température. Les réseaux de polymères préparés par réaction de Diels-Alder entre les fonctions furanne et maléimide se font en masse ou en solvant (méthode la plus récurrente) et à des temps très variables allant de quelques heures à plusieurs jours. La thermoréversibilité de la réaction permet de conférer au matériau la propriété d'autoréparation. Aussi, de nombreux réseaux à base de polymères synthétiques, biosourcés ou encore biodégradables, tels que le PS, PA, PU, PMMA, PEG, PCL, PLA ont vu le jour. Néanmoins, peu de mélanges compatibles ont été élaborés via la réaction de DA.

Si les réseaux à partir de PMMA et de PU ont été étudiés, aucune étude ne concerne la réaction de Diels-Alder appliquée aux mélanges PMMA/PU. .

Ainsi, dans la suite de cette étude, des réseaux thermoréversibles de polymères à base de PMMA et de PU seront développés, en utilisant la réaction de Diels-Alder entre des diènes furannes et des diénophiles maléimides. Des réactions en masse et en solvant seront étudiées. Enfin, une étude préliminaire sur les mélanges PMMA/PU par DA sera établie.

Références Bibliographiques

- [1] S. Seltzer, « The Mechanism of the Diels-Alder Reaction of 2-Methylfuran with Maleic Anhydride », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, n^o. 7, p. 1534-1540, 1965.
- [2] R. B. Woodward et R. Hoffmann, « The Conservation of Orbital Symmetry », *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 8, n^o. 11, p. 781-853, nov. 1969.
- [3] M. A. Fox, R. Cardona, et N. J. Kiwiet, « Steric effects vs. secondary orbital overlap in Diels-Alder reactions. MNDO and AM1 studies », *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 52, n^o. 8, p. 1469-1474, avr. 1987.
- [4] C. Jegat et N. Mignard, « Effect of the polymer matrix on the thermal behaviour of a furan-maleimide type adduct in the molten state », *Polymer Bulletin*, vol. 60, n^o. 6, p. 799-808, févr. 2008.
- [5] P. Reutenauer, « Réactions de Diels-Alder et Chimie Dynamique Constitutionnelle ». Thèse, 2006.
- [6] A. I. Konovalov et V. D. Kiselev, « Diels-Alder Reaction. Effect of Internal and External Factors on the Reactivity of diene-dienophile systems », *Russian Chemical Bulletin*, vol. 52, n^o. 2, p. 293-311, 2003.
- [7] T. A. Eggelte, H. de Koning, et H. O. Huisman, « Diels-Alder reaction of furan with some dienophiles », *Tetrahedron*, vol. 29, n^o. 16, p. 2491-2493, janv. 1973.
- [8] S. Otto et J. B. F. N. Engberts, « Diels-Alder reactions in water », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, n^o. 7, p. 1365-1372, 2000.
- [9] H. Kwart et K. King, « The reverse Diels-Alder or retrodiene reaction », *Chemical Reviews*, vol. 68, n^o. 4, p. 415-447, août 1968.
- [10] J. L. Ripoll, A. Rouessac, et F. Rouessac, « Applications recentes de la reaction de retro-diels-alder en synthese organique », *Tetrahedron*, vol. 34, n^o. 1, p. 19-40, janv. 1978.
- [11] « Retrograde Diels-Alder Reactions », in *Comprehensive Organic Synthesis*, Elsevier, 1991, p. 551-592.
- [12] J. R. McElhanon, T. Zifer, S. R. Kline, D. R. Wheeler, D. A. Loy, G. M. Jamison, T. M. Long, K. Rahimian, et B. A. Simmons, « Thermally Cleavable Surfactants Based on Furan-Maleimide Diels-Alder Adducts », *Langmuir*, vol. 21, n^o. 8, p. 3259-3266, avr. 2005.

- [13] M. Laita, « Application de la Réaction de Diels-Alder aux polymères furaniques ». Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1993.
- [14] C. Goussé, « Application de la Réaction de Diels-Alder aux Polymères Furaniques ». Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1997.
- [15] R. Gheneim, « Synthèse et Caractérisation de Matériaux Elastomères à Réticulation Réversible Basée sur la Réaction de Diels-Alder ». Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2002.
- [16] W. K. Anderson et A. S. Milowsky, « A retro Diels-Alder synthesis of 3-pyrrolines », *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 50, n°. 25, p. 5423-5424, déc. 1985.
- [17] D. Tobia, R. Harrison, B. Phillips, T. L. White, M. DiMare, et B. Rickborn, « Unusual stability of N-methylmaleimide cycloadducts: characterization of isobenzofuran retro-Diels-Alder reactions », *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 58, n°. 24, p. 6701-6706, nov. 1993.
- [18] B. S. Jursic, « AM1 semiempirical study of benzopyrroles as dienes for Diels-Alder reaction », *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 74, n°. 1, p. 114-120, janv. 1996.
- [19] Q. Meng et J. Hu, « A review of shape memory polymer composites and blends », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, n°. 11, p. 1661-1672, nov. 2009.
- [20] E. B. Murphy et F. Wudl, « The world of smart healable materials », *Progress in Polymer Science*, vol. 35, n°. 1-2, p. 223-251, janv. 2010.
- [21] A. Gandini, « The furan/maleimide Diels–Alder reaction: A versatile click–unclick tool in macromolecular synthesis », *Progress in Polymer Science*, avr. 2012.
- [22] T. C. Mauldin et M. R. Kessler, « Self-healing polymers and composites », *International Materials Reviews*, vol. 55, n°. 6, p. 317-346, nov. 2010.
- [23] J. A. Syrett, C. R. Becer, et D. M. Haddleton, « Self-healing and self-mendable polymers », *Polymer Chemistry*, vol. 1, n°. 7, p. 978, 2010.
- [24] S. D. Bergman et F. Wudl, « Mendable polymers », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, n°. 1, p. 41, 2008.
- [25] H. Durmaz, A. Sanyal, G. Hizal, et U. Tunca, « Double click reaction strategies for polymer conjugation and post-functionalization of polymers », *Polymer Chemistry*, vol. 3, n°. 4, p. 825, 2012.

- [26] M. A. Tasdelen, « Diels–Alder “click” reactions: recent applications in polymer and material science », *Polymer Chemistry*, vol. 2, n^o. 10, p. 2133, 2011.
- [27] V. L. Bell, « Post-modification of conjugated triene polymers via the Diels-Alder reaction », *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, vol. 2, n^o. 12, p. 5305-5312, déc. 1964.
- [28] R. Sedaghat-Herati, A. Chacon, M. E. Hansen, et S. Yalaoui, « New Poly(oxyethylene) Derivatives from Diels-Alder Reactions of 3-[Methoxypoly(oxyethylene)]methylene Furan », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 206, n^o. 19, p. 1981-1987, oct. 2005.
- [29] T.-D. Kim, J. Luo, Y. Tian, J.-W. Ka, N. M. Tucker, M. Haller, J.-W. Kang, et A. K.-Y. Jen, « Diels–Alder “Click Chemistry” for Highly Efficient Electrooptic Polymers », *Macromolecules*, vol. 39, n^o. 5, p. 1676-1680, mars 2006.
- [30] H. Akat, B. Gacal, D. K. Balta, N. Arsu, et Y. Yagci, « Poly(ethylene glycol)-thioxanthone prepared by Diels-Alder click chemistry as one-component polymeric photoinitiator for aqueous free-radical polymerization », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 48, n^o. 10, p. 2109-2114, mai 2010.
- [31] Z. Shi, J. Luo, S. Huang, Y.-J. Cheng, T.-D. Kim, B. M. Polishak, X.-H. Zhou, Y. Tian, S.-H. Jang, D. B. Knorr, Jr., R. M. Overney, T. R. Younkin, et A. K.-Y. Jen, « Controlled Diels–Alder Reactions Used To Incorporate Highly Efficient Polyenic Chromophores into Maleimide-Containing Side-Chain Polymers for Electro-Optics », *Macromolecules*, vol. 42, n^o. 7, p. 2438-2445, avr. 2009.
- [32] G. Hizal, U. Tunca, et A. Sanyal, « Discrete macromolecular constructs via the Diels-Alder “Click” reaction », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, p. n/a-n/a, 2011.
- [33] C. Goussé et A. Gandini, « Synthesis of 2-furfurylmaleimide and preliminary study of its Diels-Alder polycondensation », *Polymer Bulletin*, vol. 40, n^o. 4-5, p. 389-394, avr. 1998.
- [34] A. Gandini, D. Coelho, et A. J. D. Silvestre, « Reversible click chemistry at the service of macromolecular materials. Part 1: Kinetics of the Diels–Alder reaction applied to furan–maleimide model compounds and linear polymerizations », *European Polymer Journal*, vol. 44, n^o. 12, p. 4029-4036, déc. 2008.
- [35] A. Gandini, D. Coelho, M. Gomes, B. Reis, et A. Silvestre, « Materials from renewable resources based on furan monomers and furan chemistry: work in progress », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, n^o. 45, p. 8656, 2009.
- [36] A. Gandini, A. J. D. Silvestre, et D. Coelho, « Reversible click chemistry at the service of macromolecular materials. 2. Thermoreversible polymers based on the Diels-Alder

reaction of an A-B furan/maleimide monomer », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 48, n° 9, p. 2053-2056, mai 2010.

[37] V. Gaina et C. Gaina, « Ab-monomers I: Synthesis and Polymerization of Furyl-Maleimide monomers », *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 48, n° 11, p. 881-890, 2003.

[38] C. Goussé et A. Gandini, « Diels-Alder Polymerization of Difurans with Bismaleimides », *Polymer International*, vol. 48, n° 8, p. 723-731, 1999.

[39] M. Watanabe et N. Yoshie, « Synthesis and Properties of Readily Recyclable Polymers from Bisfuranic Terminated Poly(ethylene adipate) and Multi-Maleimide Linkers », *Polymer*, vol. 47, n° 14, p. 4946-4952, juin 2006.

[40] K. Ishida et N. Yoshie, « Two-Way Conversion between Hard and Soft Properties of Semicrystalline Cross-Linked Polymer », *Macromolecules*, vol. 41, n° 13, p. 4753-4757, juill. 2008.

[41] K. Ishida et N. Yoshie, « Synthesis of Readily Recyclable Biobased Plastics by Diels-Alder Reaction », *Macromolecular Bioscience*, vol. 8, n° 10, p. 916-922, oct. 2008.

[42] V. Gaina et C. Gaina, « Synthesis and Characterization of Poly(ester-urethane-imide)s by Diels-Alder Polyaddition », *Polymer Plastics Technology and Engineering*, vol. 41, n° 3, p. 523-540, juin 2002.

[43] B. Gacal, H. Durmaz, M. A. Tasdelen, G. Hizal, U. Tunca, Y. Uagci et A.L. Demirel, « Anthracene-Maleimide-Based Diels-Alder "Click-Chemistry" as a Novel Route to Graft Copolymers », *Macromolecules*, vol. 39, n° 16, p. 5330-5336, août 2006.

[44] M. Tonga, N. Cenzig, M. M. Kose, T. Dede et A. Sanyal, « Dendronized Polymers via Diels-Alder "Click-Chemistry" Reaction », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 48, n° 2, p. 410-416, janv. 2010.

[45] H. Durmaz, A. Dag, G. Hizal et U. Tunca, « Cyclic Homo and Block Copolymers through Sequential Double Click Reaction », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 48, n° 22, p. 5083-5091, nov. 2010.

[46] H. Durmaz, F. Karatas, U. Tunca et G. Hizal « Preparation of ABC Miktoarm Star Terpolymer Containing Poly(ethylene glycol), Polystyrene and Poly (tert-butylacrylate) Arms by Combinig Diels-Alder Reaction, Atom Transfer Radical and Stable Free Radical Polymerization Routes », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 44, n° 1, p. 499-509, janv. 2006.

[47] O. Altintas, G. Hizal et U. Tunca, « Synthesis of an ABCD 4-Miktoarm Star Quaterpolymer Through a Diels-Alder Click Reaction », *Designed Monomers & Polymers*, vol. 12, n° 1, p. 83-98, janv. 2009.

- [48] H. Durmaz, A. Dag, D. Gursoy, A. L. Demirel, G. Hizal et U. Tunca, « Multiarm Star Triblock Terpolymers via Sequential Double Click Reactions », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 48, n° 7, p. 1557-1564, avr. 2010.
- [49] C. Goussé, A. Gandini et P. Hodge, « Application of the Diels-Alder Reaction to Polymer Bearing Furan Moieties. 2. Diels-Alder and Retro-Diels-Alder Reactions Involving Furan Rings in Some Styrene Copolymers », *Macromolecules*, vol. 31, n° 2, p. 314-321, janv. 1998.
- [50] E. Goiti, M. B. Huglin et J. M. Rego, « Some Observations on the Copolymerization of Styrene with Furfuryl Methacrylate », *Polymer*, vol. 42, n° 26, p. 10187-10193, déc. 2001.
- [51] E. Goiti, M. B. Huglin et J. M. Rego, « Thermal Breakdown by the Retro-Diels-Alder Reaction of Crosslinking in Poly[styrene-co-(furfuryl methacrylate)] », *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 24, n° 11, p. 692-696, juill. 2003.
- [52] E. Goiti, M. B. Huglin et J. M. Rego, « Some Properties of Networks Produced by the Diels-Alder Reaction Between Poly(styrene-co-furfuryl methacrylate) and Bismaleimide », *European Polymer Journal*, vol. 40, n° 2, p. 219-226, févr. 2004.
- [53] E. Goiti, F. Heatley, M. B. Huglin et J. M. Rego, « Kinetic Aspects of the Diels-Alder Reaction Between Poly(styrene-co-furfuryl methacrylate) and Bismaleimide », *European Polymer Journal*, vol. 40, n° 7, p. 1451-1460, juill. 2004.
- [54] K. Inoue, M. Yamashiro et M. Iji, « Recyclable Shape-Memory Polymer: Poly(lactic acid) Crosslinked by a Thermoreversible Diels-Alder Reaction », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, n° 2, p. 876-885, avr. 2009.
- [55] K. Ishida, Y. Nishiyama, Y. Michimura, N. Oya et N. Yoshie, « Hard-Soft Conversion in Network Polymers: Effect of Molecular Weight of Crystallizable Prepolymers », *Macromolecules*, vol. 42, n° 2, p. 1011-1015, janv. 2010.
- [56] N. Yoshie, M. Watanabe, H. Araki et K. Ishida, « Thermo-Responsive Mending of Polymers Crosslinked by Thermally Reversible Covalent Bond: Polymers from Bisfuranic Terminated Poly(ethylene adipate) and Tris-Maleimide », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, n° 5, p. 826-829, mai 2010.
- [57] R. Gheneim, C. Perez-Berumen et A. Gandini, « Diels-Alder Reactions with Novel Polymeric Dienes and Dienophiles: Synthesis of Reversibly Cross-Linked Elastomers », *Macromolecules*, vol. 35, n° 19, p. 7246-7253, sept. 2002.
- [58] Y.-L. Liu, C.-Y. Hsieh et Y.-W. Chen, « Thermally Reversible Cross-Linked Polyamides and Thermo-Responsive Gels by Means of Diels-Alder Reaction », *Polymer*, vol. 47, n° 8, p. 2581-2586, avr. 2006.

- [59] X. Chen, « A Thermally Re-mendable Cross-Linked Polymeric Material », *Science*, vol. 295, n°. 5560, p. 1698-1702, mars 2002.
- [60] X. Chen, F. Wudl, A. K. Mal, H. Shen et S. R. Nutt, « New Thermally Remendable Highly Cross-Linked Polymeric Materials », *Macromolecules*, vol. 36, n°. 6, p. 1802-1807, mars 2003.
- [61] Y. L. Liu et C. Y. Hsieh, « Crosslinked Epoxy Materials Exhibiting Thermal Remendability and Removability from Multifunctional Maleimide and Furan Compounds », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 44, n°. 2, p. 905-913, janv. 2006.
- [62] B. J. Adzima, H. A. Aguirre, C. J. Kloxin, T. F. Scott et C. N. Bowman, « Rheological and Chemical Analysis of Reverse Gelation in a Covalently Cross-Linked Diels-Alder Polymer Network », *Macromolecules*, vol. 41, n°. 23, p. 9112-9117, déc. 2008.
- [63] Y. Chujo, K. Sada et T. Saegusa, « Reversible Gelation of Polyoxazoline by Means of Diels-Alder Reaction », *Macromolecules*, vol. 23, n°. 10, p. 2636-2641, mai 1990.
- [64] S. A. Canary et M. P. Stevens, « Thermally Reversible Crosslinking of Polystyrene via the Furan-Maleimide Diels-Alder Reaction », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 30, n°. 8, p. 1755-1760, juill. 1992
- [65] T. E. Zewert et M. G. Harrington, « Cross-Linked Poly(N-acetylenimine) as an Isoelectric Focusing Matrix », *Electrophoresis*, vol. 20, n°. 7, p. 1339-1348, juin 1999.
- [66] Y.-L. Liu et Y.-W. Chen, « Thermally Reversible Cross-Linked Polyamides with High Toughness and Self-Repairing Ability from Maleimide and Furan-Functionalized Aromatic Polyamides », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 208, n°. 2, p. 224-232, janv. 2007.
- [67] Y. Imai, H. Itoh, K. Naka et Y. Chujo, « Thermally Reversible IPN Organic-Inorganic Polymer Hybrids Utilizing the Diels-Alder Reaction », *Macromolecules*, vol. 33, n°. 12, p. 4343-4346, juin 2000.
- [68] J. Luo, M. Haller, H. Li, T.-D. Kim et A. K.-Y. Jen, « Highly Efficient and Thermally Stable Electro-Optic Polymer from a Smartly Controlled Crosslinking Process », *Advanced Materials*, vol. 15, n°. 19, p. 1635-1638, oct. 2003.
- [69] S. Magana, A. Zerroukhi, C. Jegat et N. Mignard, « Thermally Reversible Crosslinked Polyethylene using Diels-Alder Reaction in Molten State », *Reactive and Functional Polymers*, vol. 70, n°. 7, p. 442-448, juill. 2010.
- [70] A. A. Kavitha et N. K. Singha, « Atom-Transfer Radical Copolymerization of Furfuryl Methacrylate (FMA) and Methyl Methacrylate (MMA): A Thermally-Amendable Copolymer », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 208, n°. 23, p. 2569-2577, déc. 2007.

- [71] A. A. Kavitha et N. K. Singha, « A Tailor-Made Polymethacrylate Bearing a Reactive Diene in Reversible Diels-Alder Reaction », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 45, n°. 19, p. 4441-4449, oct. 2007.
- [72] A. A. Kavitha et N. K. Singha, « "Click Chemistry" in Tailor-Made Polymethacrylates Bearing Reactive Furfuryl Functionality: A New Class of Self-Healing Polymeric Material », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1, n°. 7, p. 1427-1436, juill. 2009.
- [73] H. Laita, S. Boufi et A. Gandini, « The Application of the Diels-Alder Reaction to Polymers Bearing Furan Moieties. 1. Reactions with Maleimides », *European Polymer Journal*, vol. 33, n°. 8, p. 1203-1211, août 1997.
- [74] V. Gaina, O. Ursache, C. Gaina et E. Buruiana, « Novel Thermally-Reversible Epoxy-Urethane Networks », *Designed Monomers & Polymers*, vol. 15, n°. 1, p. 63-73, janv. 2012.
- [75] K. Ishida, V. Weibel et N. Yoshie, « Substituent Effect on Structure and Physical Properties of Semicrystalline Diels-Alder Network Polymers », *Polymer*, vol. 52, n°. 13, p. 2877-2882, juin 2011.
- [76] N. Oya, S. Saitoh, Y. Furuhashi et N. Yoshie, « Mechanical Property Tuning of Semicrystalline Network Polymers by Controlling Rates of Crystallization and Crosslinking », *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 50, n°. 10, p. 1926-1932, mai 2012.
- [77] J.-M. Raquez, S. Vanderstappen, F. Meyer, P. Verge, M. Alexandre, J.-M. Thomassin, C. Jérôme et P. Dubois, « Design of Cross-Linked Semicrystalline Poly(ϵ -caprolactone)-Based Networks through Diels-Alder Reactions », *Chemistry-A European Journal*, vol. 17, n°. 36, p. 10135-10143, août 2011.
- [78] L. A. Utracki, *Polymer Blends Handbook*. Dordrecht; Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [79] M. Xanthos et S.S. Dagli, « Compatibilization of Polymer Blends by Reactive Processing », *Polymer Engineering and Science*, vol. 31, n°. 13, p. 929-935, juill. 1991.
- [80] W. M. Gramlich, M. L. Robertson et M. A. Hillmyer, « Reactive Compatibilization of Poly(l-lactide) and Conjugated Soybean Oil », *Macromolecules*, vol. 43, n°. 5, p. 2313-2321, mars 2010.
- [81] P. J. Costanzo et F. L. Beyer, « Thermally Driven Assembly of Nanoparticles in Polymer Matrices », *Macromolecules*, vol. 40, n°. 11, p. 3996-4001, mai 2007.
- [82] P. A. Lovell, J. McDonald, D. E. J. Saunders et R. J. Young, « Studies of Rubber-Toughened Poly(methyl methacrylate): 1. Preparation and Thermal Properties of Blends of

Poly(methyl methacrylate) with Multiple-Layer Toughening Particles », *Polymer*, vol. 34, n°. 1, p. 61-69, janv. 1993.

[83] S.-K. cheng et C.-Y. Chen, « Mechanical Properties and Strain-Rate Effect of EVA/PMMA in situ Polymerization Blends », *European Polymer Journal*, vol. 40, n°. 6, p. 1239-1248, juin 2004.

[84] Poomali, Siddaramaiah, B. Suresha et J.-H. Lee, « Mechanical and Three-Body Abrasive Wear Behaviour of PMMA/TPU Blends », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 492, n°. 1-2, p. 486-490, sept. 2008.

[85] C. B. Bucknell, *Toughened Plastics*. London; New York; New York, NY, USA: Applied Science Publishers; Sole distributor in the USA and Canada, Elsevier Science PUB. Co. 1977.

[86] A. J. Kinloch et R. J. Young, *Fracture Behaviour of Polymers*. London; New York; New York, NY, USA: Applied Science Publishers; Sole distributor in the USA and Canada, Elsevier Science PUB. Co. 1983.

[87] *Comprehensive Polymer Science 7. Specialty Polymers & Polymer Processing*. Oxford [u.a.]: Pergamon Press, 1989.

[88] P. A. Lovell, M. M. Sherratt et R. J. Young, « Mechanical Properties and Deformation Micromechanics of Rubber-Toughened Acrylic Polymers », in *Toughened Plastics II*, vol. 252, C.K. Riew et A.J. Kinlich, ED. Washington, DC: American Chemical Society, 1996, p. 211-232.

[89] P. A. Lovell, J. McDonald, D. E. J. Saunders, M. N. Sherratt et R. J. Young, « Multiple-Phase Toughening-Particle Morphology », in *Toughened Plastics I*, vol. 233, C.K. Riew et A.J. Kinlich, ED. Washington, DC: American Chemical Society, 1993, p. 61-77.

[90] P. S. O. Patricio, J. A. de Sales, G. G. Silva, D. Windmoller et J. C. Machado, « Effect of Blend Composition on Microstructure, Morphology, and Gas Permeability in PU/PMMA Blends », *Journal of Membrane Science*, vol. 271, n°. 1-2, p. 177-185, mars 2006.

[91] V. F. Shumskii, L. F. Kosyanchuk, I. P. Getmanchuk, O. V. Babich et O. I. Antonenko « Rheology and Morphology of Linear Polyurethane and Poly(methyl methacrylate) Blends Formed in situ », *Polymer Science Series A*, vol. 53, n°. 10, p. 955-962, oct. 2011.

[92] Y. Lipatov, L. Kosyanchuk et A. Nesterov, « Phase Separation in Blends of Linear Polymers Formed in situ According to Different Mechanisms », *Polymer International*, vol. 51, n°. 9, p. 772-780, sept. 2002.

- [93] Y. Lipatov, L. Kosyanchuk et N. V. Yarovaya, « Effect of the Interface with Solid on the Interfacial Region in the Blends of Linear Polymers Formed in situ », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, n°. 5, p. 4646-4651, déc. 2006.
- [94] S.C. Kim, D. Klemperer, K.S. Frisch, W. Radigan et H.L. Frisch, « Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks. I. Synthesis and Morphology of Polyurethane-Poly(methyl methacrylate) Interpenetrating Polymer Networks », *Macromolecules*, vol. 9, n°. 2, p. 258-263, mars 1976.
- [95] S. Desai, I. M. Thakore, A. Brennan et S. Devi, « Thermomechanical Properties and Morphology of Interpenetrating Polymer Networks of Polyurethane-Poly(methyl methacrylate) », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 83, n°. 7, p. 1576-1585, févr. 2002.
- [96] H. Kumar et Siddaramaiah, « A Study of Sorption/Desorption and Diffusion of Substituted Aromatic Probe Molecules into Semi-Interpenetrating Polymer Network of Polyurethane/Poly(methyl methacrylate) », *Polymer*, vol. 46, n°. 18, p. 7140-7155, août 2005.
- [97] H. Kumar, A. A. Kumar et Siddaramaiah, « Physicomechanical, Thermal and Morphological Behaviour of Polyurethane/Poly(methyl methacrylate) Semi-Interpenetrating Polymer Networks », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, n°. 5, p. 1097-1104, mai 2006.
- [98] H. Kumar, Siddaramaiah, R. Somashekar et S. S. Mahesh, « Microcrystalline Parameters of Polyurethane/Poly(methyl methacrylate) Semi-Interpenetrating Polymer Networks by WAXS », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 447, n°. 58-64, févr. 2007.
- [99] X. Kong et S.S. Narine, « Physical Properties of Sequential Interpenetrating Polymer Networks Produced from Canola Oil-Based Polyurethane and Poly(methyl methacrylate) », *Biomacromolecules*, vol. 9, n°. 5, p. 1424-1433, mai 2008.
- [100] X. Kong et S.S. Narine, « Sequential Interpenetrating Polymer Networks Produced from Vegetable Oil Based Polyurethane and Poly(methyl methacrylate) », *Biomacromolecules*, vol. 9, n°. 8, p. 2221-2229, août 2008.

CHAPITRE 2 : APPLICATION DE LA RÉACTION DE DIELS-ALDER AU POLYMÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE

RESUME

Des réseaux thermoréversibles de polyméthacrylate de méthyle ont été préparés par la réaction de Diels-Alder (DA) en utilisant des précurseurs multi-furannes et multi-imides. Divers PMMA fonctionnalisés furanne ont été obtenus par extrusion réactive (transestérification) entre un PMMA commercial et l'alcool furfurylique en utilisant deux différents catalyseurs : l'octanoate d'étain (Sn (Oct) 2) et le 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] déc-5-ène (TBD). Les agents de couplage à base de maléimide ont été préparés par la réaction anhydride-amine. Les propriétés thermomécaniques des polymères de départ et des réseaux ont été analysées. Deux croisements de G' et G'' ont été obtenus au cours du chauffage et du refroidissement. Le premier à 110 °C peut être assimilé à la formation du gel physique et le second à 160 °C à sa rupture. Lorsque le réseau a été formé, une augmentation de ces températures est observée. En outre, le module G' entre ces températures a augmenté avec la densité du réseau. Le réseau obtenu a un comportement de polymère à mémoire de forme.

PMMA Thermoreversible Networks by Diels-Alder reaction

Nidhal Okhay, Corinne Jegat, Nathalie Mignard, Mohamed Taha*

Université de Lyon, F-42023, CNRS, UMR 5223, IMP@UJM, Université de Saint Etienne, Jean Monnet, F-42023, Saint Etienne, France

ABSTRACT: Reversibly crosslinked polymethylmethacrylate were prepared by Diels-Alder (DA) reaction using multi-furan and multi-imide precursors. Furan functionalized PMMA were obtained by reactive extrusion (transesterification) between a commercial PMMA and furfuryl alcohol using tin(II)2-ethylhexanoate ($\text{Sn}(\text{oct})_2$) or 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) catalysts. Maleimide based coupling agents were prepared by amine-anhydride reaction. Thermomechanical properties of the PMMA precursors and issued networks were analyzed. Two G' and G'' cross-over temperatures were obtained during the heating and cooling cycles. The first one at 110°C can be assimilated to physical gel formation and the second one at 160°C to its breaking. When the network was formed, an increasing of these temperatures is observed. Also, the G' between these temperatures increased with the network density. The obtained network had a shape memory behavior.

I. INTRODUCTION

The synthesis of reversibly crosslinked polymers, that are able to change their physical characteristics at a defined conditions range and in a cyclic manner, is increasingly discussed.^{1,2} These materials can be obtained using reversible reactions like thiol-driven sulfide coupling,³ olefin photoreversible cycloadditions,⁴ and thermally cleavable alkoxyamines addition⁵. However, the most widely investigated reaction was Diels-Alder (DA) addition^{6,7}

The use of DA cycloadditions (most specifically those between various maleimide and furan derivatives) was facilitated by both the commercial availability and chemical accessibility of these functional groups.²

As an example for the use of the couple furan-maleimide in DA reaction in polymers, Aumsuwan and Urban⁸ reported the formation of star polymers with reversibly removable arms, which was accomplished by a DA cyclo-adduct, where the arms were attached and detached in response to thermal stimuli. Another example is the use of furan-maleimide cyclo-adduct for the synthesis of a self-healing epoxy resin.⁹

But, in almost all the studies, diene and dienophile functions were linked to the macromonomer backbone in a solvent medium. In fact, Watanabe et al.¹⁰ synthesized a bisfuranic terminated poly(ethylene adipate) in DMF that after polymerize with a trimaleimide (or bismaleimide) in CHCl_3 . Also, Teramoto et al.¹¹ obtained a linear polymer via DA reaction between a Difurfurylidene trehalose and a bismaleimide in DMF. The material crosslinked via the DA reaction at molten state has been widely used in more recent years¹².—An original method to synthesize a thermoreversible polymer was described by Magana et al.¹³. This method consists in the synthesis of the DA cyclo-adduct then mixing it with the polymer at molten state. Also the reversibility of the reaction was only highlighted by solubility tests.

The crosslinking of PMMA via DA reaction was especially studied by Durmaz's group¹⁴⁻¹⁷ in order to create complex geometries as multiarm star polymers¹⁴ and star-block copolymers^{15,16,17}. Gok et al.¹⁴ used the cycloadduct furan/maleimide in order to protect maleimide during the polymerization of various methacrylates. This strategy was used to create Multiarm star polymers containing thiol-reactive maleimide groups at their core. In

other works, Durmaz et al.^{15,16,17} studied anthracene/maleimide adduct for the formation of star-blocked polymers. Anthracene functionalized PMMA or anthracene functionalized PS was added to maleimide functionalized PEG or PMMA. The functionalization of PMMA in different cases was obtained by polymerization of MMA with the function (maleimide, anthracene).

Inglis et al.² studied the crosslinking of PMMA with Diels-alder reaction between a cyclopentadiène functionalized PMMA and a tri-linker dithioester. The crosslinking reaction was done at ambient temperature and for few seconds and de-crosslinking occurs almost as fast. Also, Laita et al.¹⁸ studied the crosslinking of furan functionalized PMMA with a bis-maleimide. In this study, furan functionalized PMMA was obtained by free radical copolymerization of methylmethacrylate with furfuryl methacrylate. The material obtained could not be de-crosslinked and remained insoluble even at high temperature.

In this study, furan functionalized polymethyl methacrylate was obtained by dynamic covalent exchange between furfuryl alcohol and commercially available PMMA. The crosslinking of functionalized PMMA was obtained via mixing with maleimide based coupling agent. The thermoreversibility of polymer networks was studied by thermomechanical characterization (rheology in molten state) and solubility tests (at room temperature and at high temperature). New characteristics were conferred to PMMA: self-healing and shape-memory.

II. EXPERIMENTAL

1. Materials

PMMA (from BIESTERFELD PLASTIC) with a molecular weight of 100 000 g.mol⁻¹ and a glass transition of 95°C was used. The furfuryl alcohol (98%), the two catalysts: tin(II)-ethylhexanoate (Sn(Oct)₂) and 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD), Maleic anhydride, nickel (II) acetate, acetic acid, triethylamine and different solvents (THF, Chloroform, DMF, and ethanol) were purchased from SIGMA ALDRICH. 1,6-diaminohexane was purchased from ACROS ORGANICS.

JEFFAMINE T-403 is a trifunctional primary amine having an average molecular weight of approximately 440 g.mol⁻¹ and was obtained from HUNTSMAN.

2. Analysis

a. ^1H NMR analysis

Proton NMR spectra were recorded in CDCl_3 solutions at room temperature using a Bruker Avance II spectrometer operating at a frequency of 250 MHz. The chemical shift scales were calibrated on the basis of the TMS peak (0 ppm).

b. DSC analysis

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out with a Q10 instrument from TA Instruments. Samples were transferred to a hermetic pan that was sealed. The samples were then analyzed during the following sequence of cooling and heating scans: from 0°C to 250°C . The cooling and heating rate were $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Each sample undergoes two cycles of heating-cooling. The first cycle has for role to remove the thermal history of the sample and the data are collected from the second cycle.

c. Size exclusion chromatography analysis

The molar mass and molar mass distribution of the polymers were analyzed by size exclusion chromatography (SEC WATERS 515 HPLC) using tetrahydrofuran as an eluent at a flow rate of $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A differential refractive index detector (WATERS 2414) was used. The calibration was made with polystyrene standards. This technique allowed us to determine M_n (the number average molar mass), M_w (the weight average molar mass), and M_w/M_n , the polydispersity index using universal calibration.

d. Rheological analysis

Rheological studies were conducted in RHEOMETRICS ARES rheometer using parallel plate geometry (25mm). The experiments were performed within the linear viscoelastic regime under the dynamic oscillation mode using a $1\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ frequency. The gap between plates was maintained at 1 mm for the samples obtained by compression molding and 0.5 mm for samples obtained with films (crosslinking in the oven). Experiments were run from 220°C to 100°C at a $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ cooling rate constant.

e. Swelling characterization

For the swelling measurements, the gels were immersed in THF for 48 hours at room temperature. Then, they were removed from solvent and weighed at different times. In order to obtain the mass of the dry gel, the samples were dried in a vacuum oven at 25°C for 24 hours.

f. Residence Time Distribution Measurements

The residence time distribution was calculated using a colorimetric method. The tracer was prepared using PMMA mixed with carbon black in proportion of PMMA/carbon black 1/1 in an internal mixer. 0.5g of this mixture was added as a pulse in the feeder. Extrudates were collected for 30 min in samples taken regularly each 30 seconds. The samples were scanned as an image using an Epson Scan form of photos. Then, the grayscale was determined by image processing software. Given that, the intensity of the black color in the sample is proportional to the concentration of black carbon in the sample, the value of the color intensity is directly correlated to the concentration of the tracer in the sample.

The RTD ($E(t)$) is calculated as the ratio between $c(t)$ and the sum $\sum c(t)\Delta t$.

$$E(t) = \frac{c(t)}{\sum_0^{\infty} c(t)\Delta t} \quad (1)$$

Where $c(t)$ is the concentration of the tracer in each sample and Δt the time between successive sampling.

3. Syntheses

a. Furan-fonctionnalized polymethyl methacrylate synthesis

The transesterification reaction between PMMA and furfuryl alcohol was realized by two methods: mechanical mixing in an internal mixer (Rheocord HAAKE) and reactive extrusion in a twin-screw extruder (Clextral BC 21 modular)

- internal mixer

PMMA was introduced in the mixer at 190°C and at a 100 tr/min rotor speed. When the torque was stabilized, the catalyst was added. After 5 minutes, furfuryl alcohol was added and the mixture was mixed until the torque was stabilized.

Two catalysts were used: Tin(II)2-ethylhexanoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) and 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD). The molar ratio PMMA/furfuryl alcohol used was 10 and the molar ratio furfuryl alcohol / catalyst was 10^2 . The obtained polymer after reaction was purified by dissolving in THF and precipitating in ethanol.

- Reactive extrusion

A Clextral BC 21 modular fully intermeshing co-rotating twin screw extruder was used for reactive extrusion. The screw diameter was 25 mm, the total barrel length 900 mm, and the centerline distance 21 mm. The obtained polymers were extruded through a cylindrical die. The extruder screw and temperature profiles are given in Figure.1.

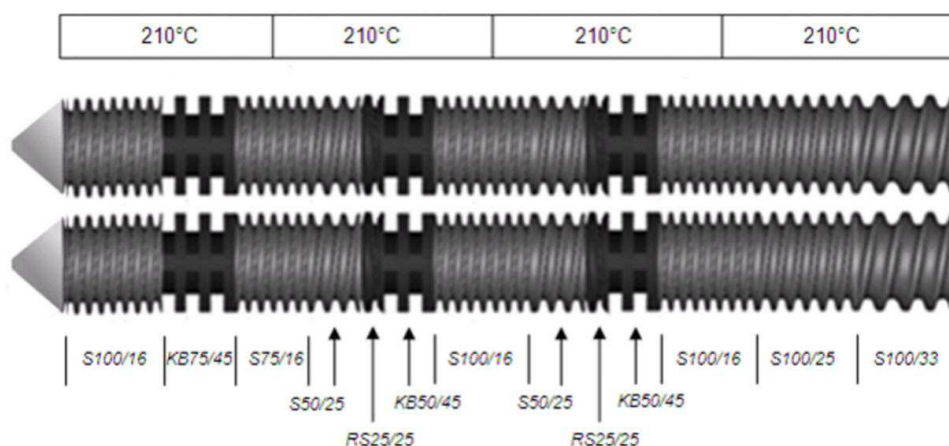


Figure 1. Screw profile used in reactive extrusion for the synthesis of furan functionalized PMMA.

The catalyst was first dissolved in water and the solution mixed with PMMA pellets. The mixture was dried for 24h at 90°C. Then, the polymer was mixed with furfuryl alcohol and introduced through the twin-screw extruder hopper. The input was set at 1 kg.h^{-1} .

b. Bismaleimide BMI synthesis

The protocol used was already described by Kossmehl et al.¹⁹

1,6-diaminohexane (29.05 g) was added in one portion under stirring to a solution of maleic anhydride (49 g) in 150 mL of freshly distilled DMF. The temperature of the solution rose to 105°C and the opaque color changed to yellow. Stirring was thereafter continued for 30 min at 90°C. Acetic anhydride (102 g), nickel(II)-acetate (0.5 g) and triethylamine (10 g) were then added to the reaction mixture and during following 5 min, the solution turned to dark brown. The temperature was kept at 90°C for 30 min. Then the solution was cooled to 40°C, poured into 2 L of ice water and stirred for 10 min. The resulting brown precipitate was filtered, washed twice with 1 L of water, stirred for 1h with 2 L of water, again filtered then repeatedly washed twice with 1 L of water. The yield was about 80%. The average functionality obtained was F=1.9.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 6.69 (s, 1H), 3.5 (t, 2H), 1.57 (t, 2H), 1.3 (t, 2H)

c. Trimaleimide TMI synthesis

The protocol used to this synthesis is the same as described by Chen et al.⁶ with some modifications.

Jeffamine T403 (32.08 g) was dissolved in 120 mL of DMF in a 250 mL round bottom flask with magnetic stirring and heated to 115°C. A solution of maleic anhydride (19.6 g) and 25 mL of DMF was added to the flask dropwise. Stirring was continued for 2 hours at 90°C. Then Ac₂O (47.2mL), Et₃N (10mL) and Nickel acetate (II) (0.2 g) were added. Stirring was continued for 3 hours at 90°C. Then the mixture was cooled slowly to 30°C. 50 mL of water was added to the mixture and the solvent was distilled under vacuum at 80°C. The residue was then dissolved in 600 mL of chloroform and washed with 1L of water. The organic layer was collected and chloroform was removed on a rotary evaporator. The yield was about 91%.

d. Crosslinked polymer formation

Two methods were used for the cycloadduct formation:

In the first one, furan functionalized PMMA was mixed with a coupling agent in a Rheocord HAAKE mixer at 210°C. The crosslinked polymer was obtained from these blends by a

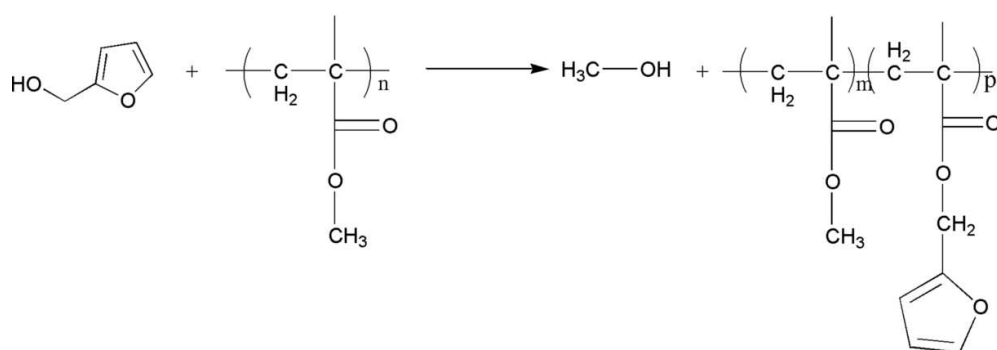
thermal treatment (heating at 190°C for 15 minutes then a very slow cooling (~1°C/min) to room temperature). In the second method, the two constituents (polymer and the coupling agent) were first dissolved in chloroform, then the solvent was evaporated and the thin film was heated in an oven at 180°C for 15 minutes then cooled to room temperature at 1°C/min.

III. RESULTS AND DISCUSSION

1. *Synthesis of Diels Alder reactants*

a. *Dynamic covalent exchange between PMMA and FA*

Solvent free Transesterification reaction between PMMA and furfuryl alcohol (Scheme 1) was performed using an internal mixer or a corotating twin-screw extruder.



Scheme 1. Transesterification reaction between PMMA and furfuryl alcohol.

The SEC and DSC analysis of the obtained products are given in Table 1. As shown in figure 2, the molecular weight decreases after the grafting when reactions were made in the internal mixer indicating some PMMA chain scissions. For equivalent reactions conducted by reactive extrusion, a little increase of the molecular weight of the copolymer is observed, particularly at higher temperatures.

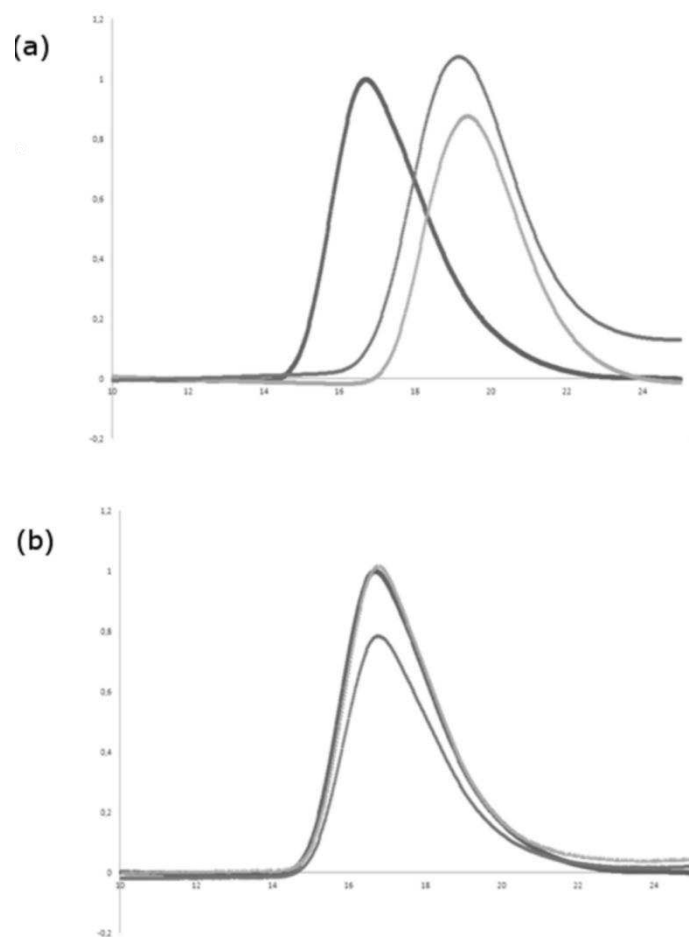


Figure 2. SEC curves for PMMA-F samples obtained by: (a) internal mixing (b) reactive extrusion compared with PMMA (■): PMMA, (▲): PMMA-F/Sn(Oct)₂, (◆): PMMA-F/TBD

At 210°C, in the presence of Sn(Oct)₂ or TBD, obtained PMMA-F have a temperature of glass transition T_g identical to those of PMMA (Table1). At higher temperatures, PMMA-Fs' T_g are upper between 6 and 10°C. This can be explained by the increasing of the molecular mass. So, the grafting reaction affects weakly thermal properties of the polymer.

TABLE 1 Characteristics of PMMA and furan functionalized PMMA

Sample	process	catalyst	Temperature	M _n (g.mol ⁻¹)	M _w (g.mol ⁻¹)	I _p	T _g (°C)
PMMA	-	-	-	135 000	175 000	1.3	96
PMMA-F	Reactive extrusion	Sn(Oct) ₂	210	123 600	146 500	1.2	96
			230	122 800	150 600	1.2	107
			250	205 300	270 900	1.3	102
		TBD	210	125 200	150 700	1.2	96

Internal mixing	Sn(Oct) ₂	190	85 500	115 800	1.3	76
	TBD	190	95 200	120 700	1.2	107

The residence time distribution (RTD) was approximately 10 min. Knowing the RTD of PMMA, it's easy to determine the mixing time of the copolymer in the extruder.

Figures 3 and 4 represent the ¹H-NMR spectra of different samples. At 230°C and 250°C, the spectra obtained are identical to the spectrum of PMMA. So they will not be presented.

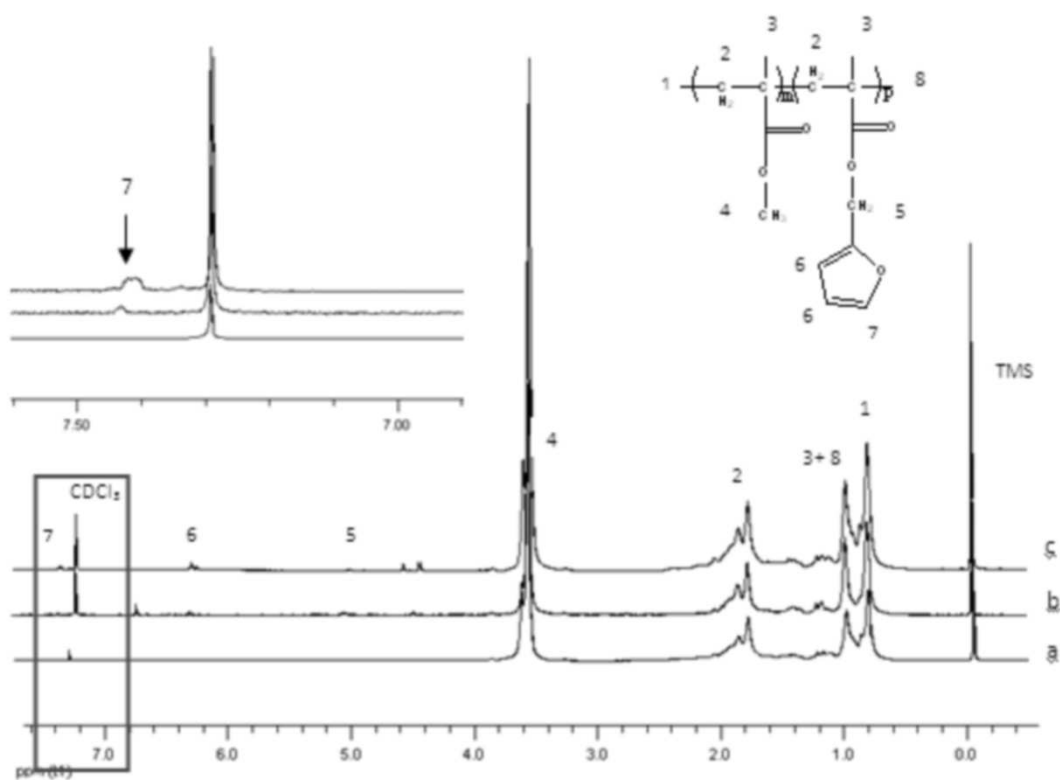


Figure 3. ¹H NMR spectra: (a) PMMA, (b) PMMA-F/Sn(Oct)₂ and (c) PMMA-F/TBD; PMMA-F obtained internal mixing.

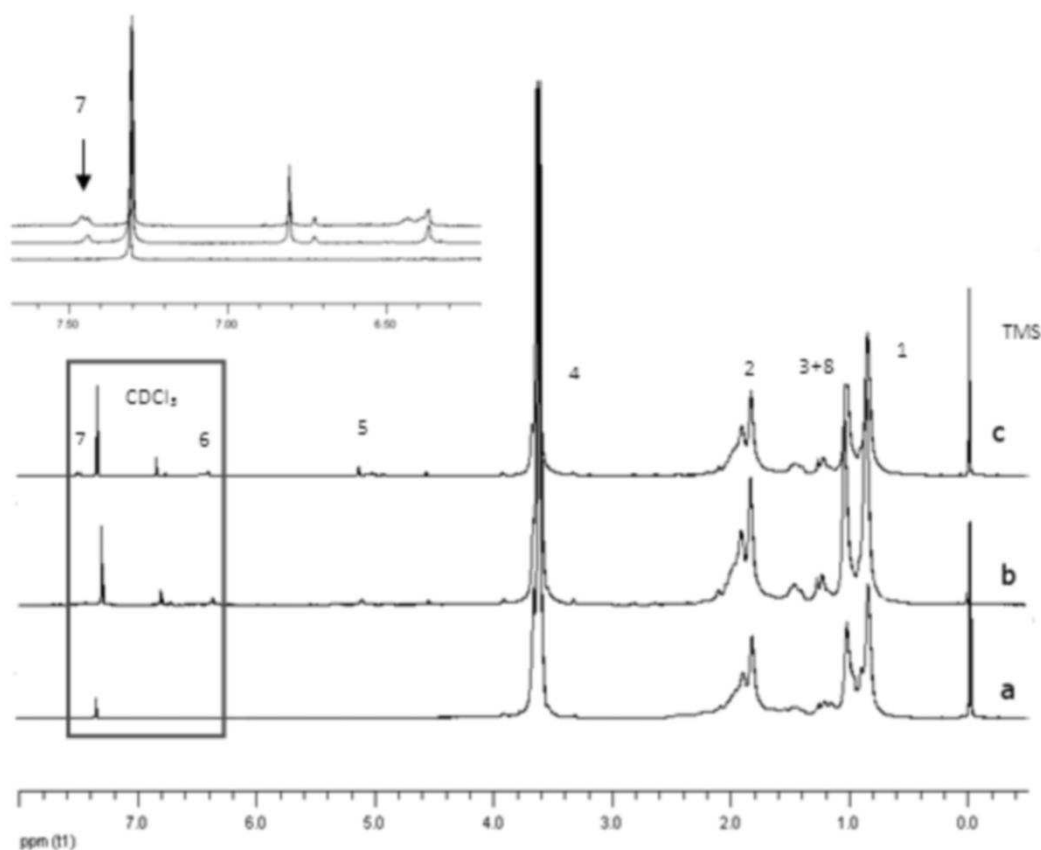


Figure 4. ^1H NMR spectra: (a) PMMA, (b) PMMA-F/ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ and (c) PMMA-F/TBD PMMA-F obtained by reactive extrusion at 210°C .

The signals corresponding to protons of PMMA have been identified. They are named 1, 2, 3, 4 and 8 at 0.85 ppm, 1.81 ppm, 1.03 ppm and 3.6 ppm respectively on Figure 3 (a). In the spectra (b) and (c), we can notice the presence of new peaks at 7.41 ppm, 6.4 ppm and 5.1 ppm. Quantification of ^1H NMR spectra was achieved by choosing the peak corresponding to the proton (4). The grafting of furfuryl alcohol on PMMA removes protons (4) to be replaced by protons (5). The grafting yield can be calculated by the equation:

$$\text{grafting \%} = \frac{1H_{FMA}}{1H_{MMA} + 1H_{FMA}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{functionnality} = \text{grafting \%} \times \text{DPn} \quad (3)$$

$1H_{MMA}$: is the equivalent to a proton in MMA calculated using the intensity of the peak (4) at 3.6 ppm

$1H_{FMA}$: is the equivalent to a proton in FMA calculated using the intensity of the peak (5) at 5.1 ppm

For reactions made in the internal mixer, the obtained grafting yields were 0.3% with $Sn(Oct)_2$ and 0.6% with TBD. After grafting reaction the obtained furan functionalities were 4 and 7. This can be due to a lower mixing ability within the internal mixer.

For reactive extrusion, with the first catalyst a grafting yield of 1% was obtained meaning that the functionalized polymer has 13 as average functionality. However, with the second catalyst the grafting yield obtained was 2% which corresponds to a functionality of 26. So, the grafting yields obtained *via* this process are higher than in the precedent case. Such result was expected as it is known that the mixing in the extruder is more efficient.

For the two processes, the use of TBD gives better grafting yields. Different obtained yields are regrouped in Table 2.

TABLE 2 Average furan functionality obtained by 1H NMR results

Process	Catalyst	Grafting Yield	Average furan functionality	Sample Name
Internal mixing	$Sn(Oct)_2$	0.3%	4	PMMA-F ₄
	TBD	0.6%	7	PMMA-F ₇
Reactive extrusion	$Sn(Oct)_2$	1%	13	PMMA-F ₁₃
	TBD	2%	26	PMMA-F ₂₆

Figures 5 and 6 represent the rheological data obtained for both PMMA and functionalized PMMA. The curves obtained for PMMA show the presence of a physical gel. This gel is formed due to dipole-dipole bonds present in PMMA.

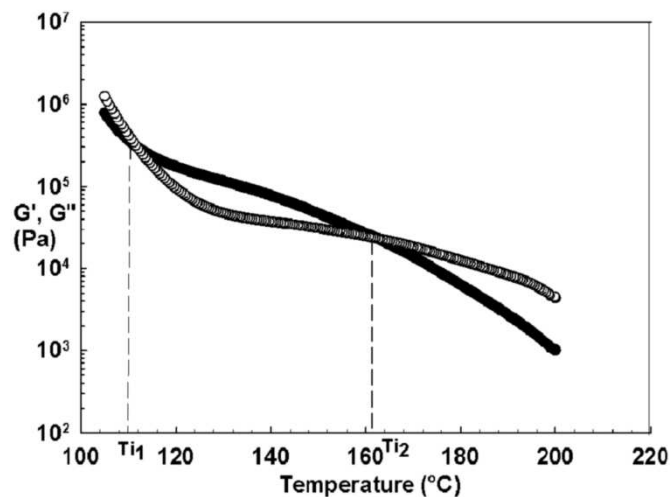


Figure 5. Temperature sweep test for PMMA at a frequency of 1 rad.s^{-1} (●): G' , (○): G''

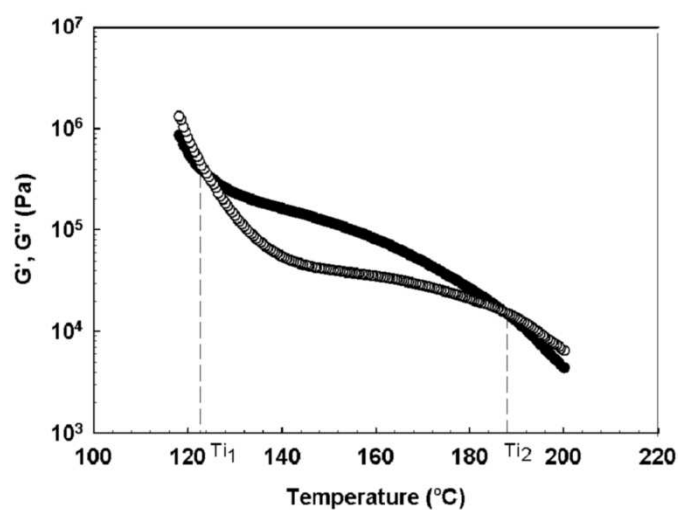


Figure 6. Temperature sweep test for furan functionalized polymer PMMA-F with TBD obtained by reactive extrusion at a frequency of 1 rad.s^{-1} (●): G' , (○): G''

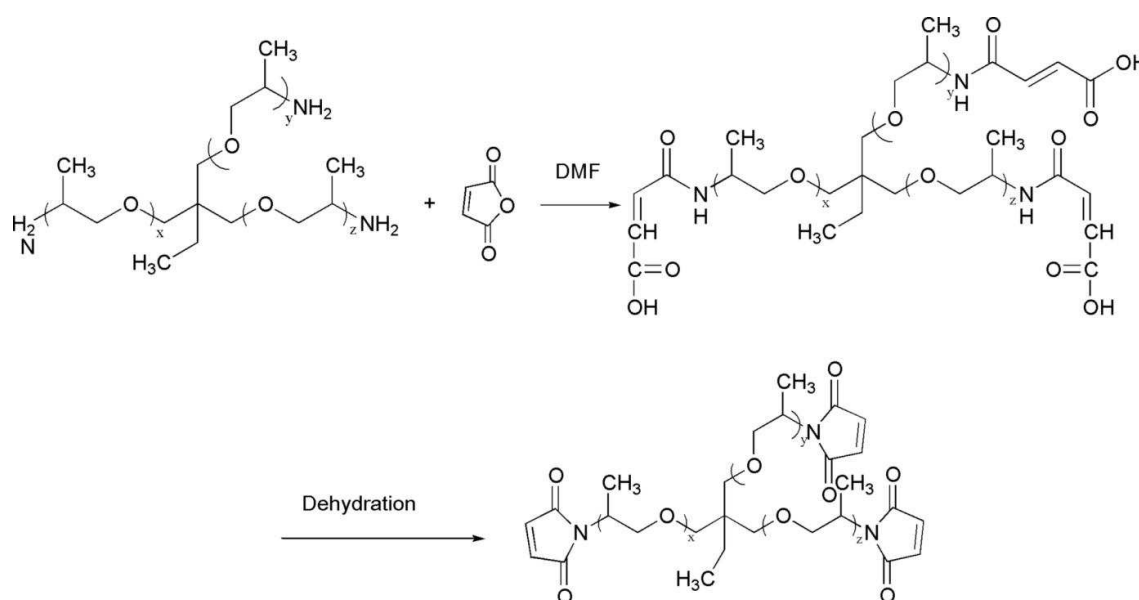
Ti_1 represents the formation of the physical gel and Ti_2 is the temperature of the breaking of the gel. Another cross-over was observed at 100°C that represents the T_g of the polymer. This temperature can not be all the time reached during measurements due to the rheometer sensibility. At first sight, the curves present the same shape. But the temperatures Ti were changed (Table 3). Ti_2 and G' increase after grafting. Indeed, furan groups form specific interactions. So, the physical gel formed is stronger and it needs more energy to break the gel.

TABLE 3 Rheological data obtained from thermomechanical characterization for PMMA and different copolymers PMMA-F

Sample	T _{i1} (°C)	T _{i2} (°C)	G' (Pa)
PMMA	110	162	77 300
PMMA-F ₄	-	183	105 600
PMMA-F ₇	-	183	116 700
PMMA-F ₁₃	120	184	146 100
PMMA-F ₂₆	124	187	161 900

b. Coupling Agent characterization

The synthesis of TMI was done in two steps (Scheme 2). First, a trimaleic acid is obtained after reaction between a triamine (Jeffamine T403) and maleic anhydride. Then, the acid is dehydrated in order to obtain the maleimide function.



Scheme 2. TMI formation from a triamine and maleic anhydride

Figure 7 presents the ¹H NMR spectrum of TMI in Chloroform. We can notice that the product obtained is a mixture of TMI and BMI. Indeed, peaks relative to maleic acid are observed (7, 8, 12 and 13). Using the ¹H NMR spectrum, an average functionality can be calculated. It was calculated with the ratio between the peak at 6.64 relative to two protons of TMI and one proton of maleic acid and the peak at 7.23 ppm relative to a proton of maleic

acid. The percentage of TMI obtained was 85%. So the average functionality obtained can be calculated and it was 2.55.

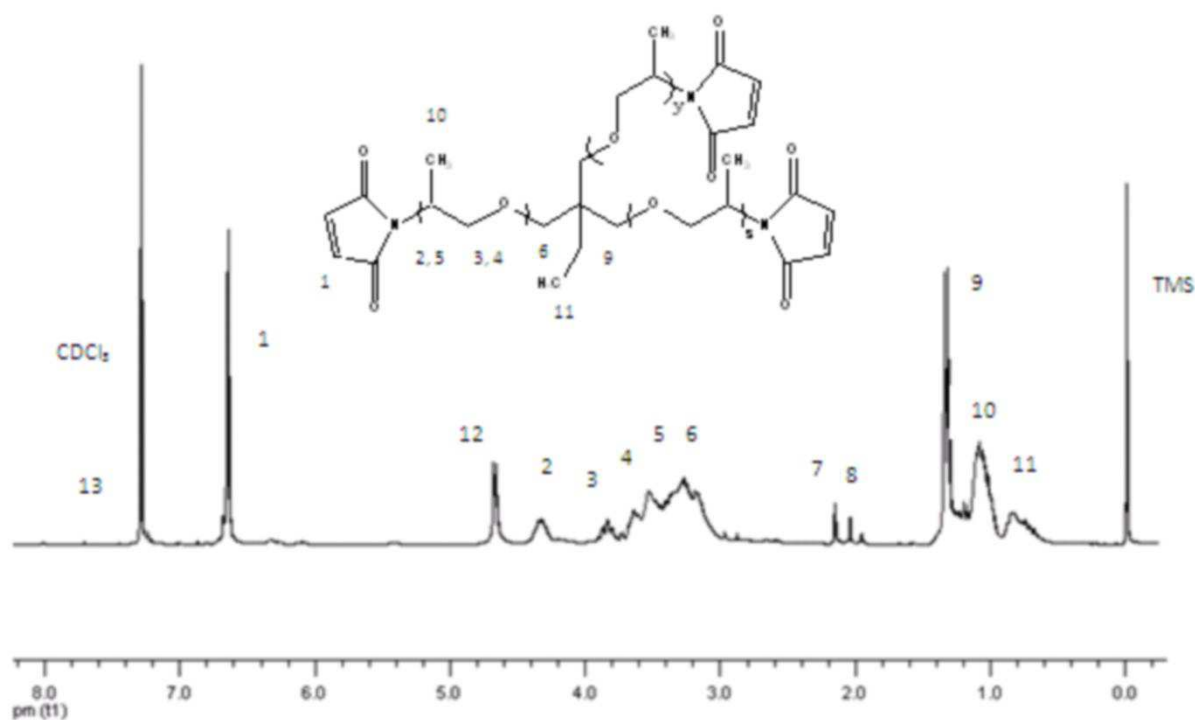


Figure 7. ^1H NMR spectrum of TMI in chloroform

The material obtained is a viscous liquid. DSC analysis of the product obtained shows a beginning of degradation at 250°C.

2. Crosslinked polymer elaboration

In this part, network formation using furan functionalized PMMA and multi-imide coupling reactants will be analyzed. Furan pendant groups grafted onto PMMA reacts with maleimide to obtain a DA cyclo-adduct (Figure 8). The formed adduct presents the links between the PMMA chains and a tridimensional network is obtained.

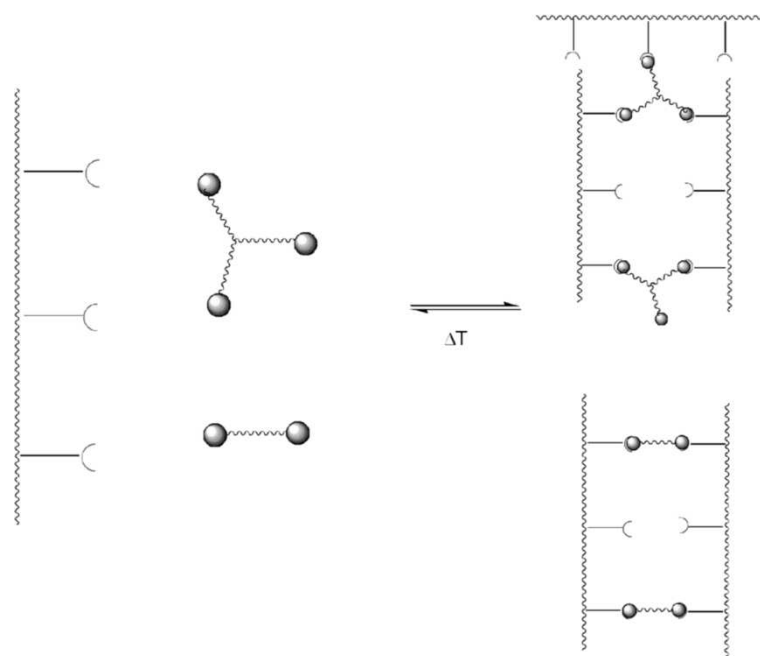
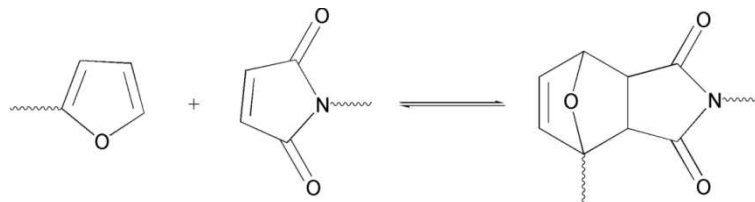


Figure 8. Formation of a network from a diene functionalized polymer and a multidienophile

As the Diels-Alder is a thermoreversible reaction (scheme 3), when the rDA's temperature is reached, a de-crosslinking of the network is obtained.



Scheme 3. Diels-Alder reaction between furan and maleimide end groups

a. Choice of mixing method

First, two mixing methods were compared: in melt and in solution. In this part, PMMA-F₂₆ mixed with TMI was studied.

- solubility tests

The PMMA-F₂₆ was crosslinked by Diels-Alder reaction with TMI. As shown by the tests of solubility in TCB after 48 hours (Figure 9) reversible gel was obtained.

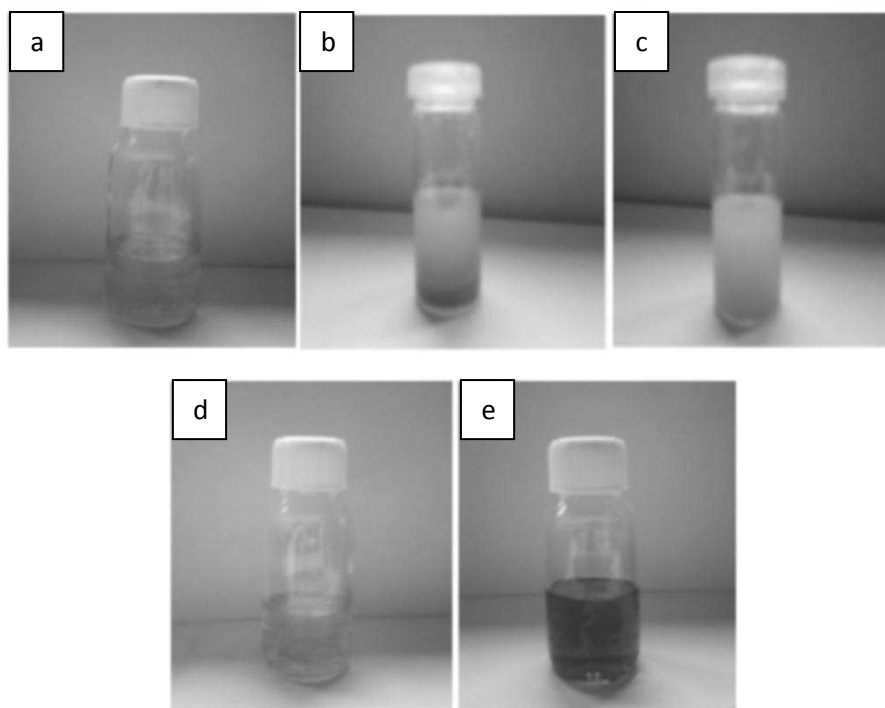


Figure 9. Solubility tests in TCB after 48h, a: mixture of PMMA-F₂₆ with TMI before crosslinking (soluble), b: PMMA-F₂₆ after Diels-Alder with TMI mixed in melt (Insoluble: crosslinked), c: specimen b heated at 150°C (soluble), d: PMMA-F₂₆ after Diels-Alder crosslinking with TMI mixed in solution (insoluble), e: specimen d heated at 150°C (soluble).

In fact, in the case of the mixture in melt the gel obtained at room temperature was not consistent leading to a multitude of insoluble fragments whereas at 150°C, the polymer was soluble in TCB. But, in the case of the mixture in solvent, after solvent evaporation and heat treatment (heating at 180°C then cooling at room temperature at 1°C/min), the solubility tests show that, at room temperature a PMMA network is obtained (the non crosslinked PMMA is soluble under the used conditions), only the swelling of the polymer is observed, Whereas, at high temperature, the retro-Diels-Alder becomes predominant and the links between PMMA chains are removed liberating PMMA chains (the polymer become soluble). These results confirm that the network obtained was reversible.

- Thermomechanical characterization

Figure 10 represents the thermomechanical curves obtained for the material after crosslinking. In terms of general shape of the curves obtained, there were no differences with PMMA curves. However, an increasing of T_i from 188°C to 195°C (mixture in melt) and to a

temperature higher than 220°C (mixture in solvent) which is relative to the de-crosslinking shows that the gel was reinforced after chemical crosslinking. A comparison between the two crosslinked copolymers shows that the gel obtained with mixing in solution was better. Indeed, T_{i2} is higher of more than 25°C.

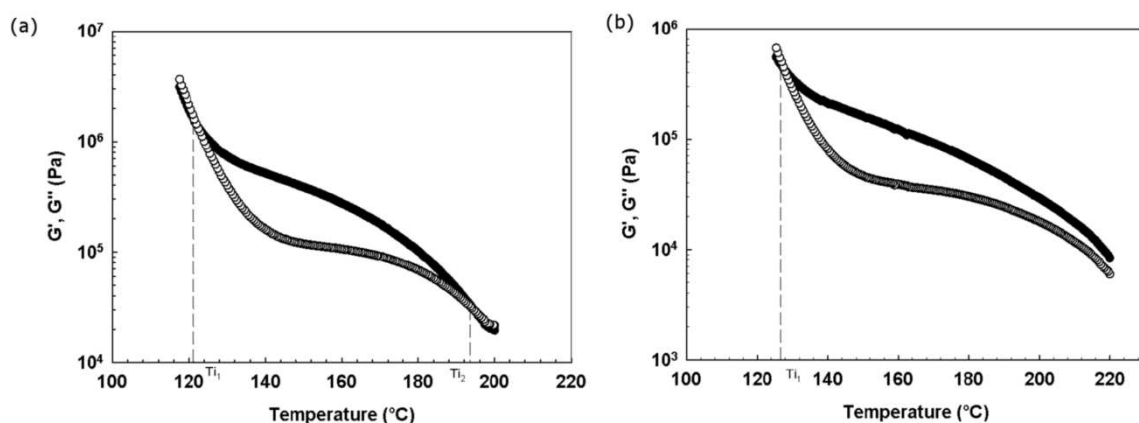


Figure 10. Temperature sweep test for crosslinked PMMA- F_{26} mixed with TMI: (a) in molten state, (b) in solvent at 1 rad.s⁻¹ (●): G' , (○): G''

After a comparison of the elastic modulus G' of PMMA before and after crosslinking (Figure 11), the modulus of the crosslinked material obtained after mixing in melt was 4 times the modulus of the PMMA- F_{26} .

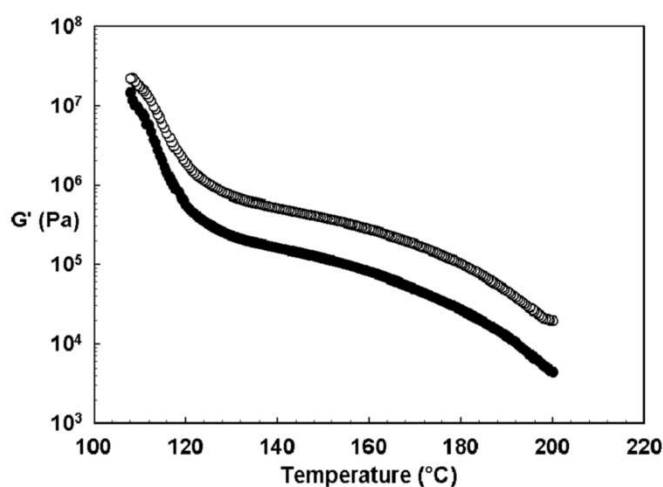


Figure 11. G' curves of both of PMMA- F_{26} and crosslinked PMMA (●): G' of PMMA- F_{26} , (○): G' of crosslinked PMMA

For the thermal properties of the material obtained, an increasing of the T_g was observed. In fact, it changes from 96°C to 108°C for the material obtained by mixing in molten state. This variation is expected as it's known that crosslinking causes the T_g increasing. However, the glass transition of the network obtained by mixing in solution occurred at 101°C. This result can be explained by the effect of the solvent, which helps the polymer chains to have fewer tangles and consequently move easier.

Using the rheological data, we can determine the molecular weight between crosslinks M_c using equation (4) ²⁰

$$G' = \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M_n} \right) \quad (4)$$

As M_n is very important (100 000 g.mol⁻¹) the term $\left(1 - \frac{2M_c}{M_n} \right)$ can be neglected. So, the equation becomes:

$$G' = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (5)$$

Where ρ is the density of the polymer, R , the gas constant, T , the temperature at the rubbery plate (generally given by $T_g + 50^\circ\text{C}$) and G' is the storage modulus at this temperature.

Flory-Rehner theory is used to calculate the values of M_c between interpenetrating polymeric gel. According to this theory M_c values increased with the increase of swelling ratio of gels. Molecular weight between crosslinks is calculated by the following equation²⁰:

$$M_c = \frac{d_p v_1 (v_2^{1/3} - v_2/2)}{\ln(1-v_2) + v_2 + \chi v_2^2} \quad (6)$$

Volume fraction of the polymer (v_2) in the swollen gel is a measure of the amount of fluid that a gel can incorporate into its structure. It is calculated by the following equation²¹:

$$v_2 = \left[1 + \frac{d_p}{d_s} \left(\frac{M_a}{M_b} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (7)$$

Where d_p and d_s are densities (g. ml⁻¹) of the gel and solvent respectively. M_a and M_b are the masses (g) of the swollen and dry gels respectively. v_2 (ml.mol⁻¹) is volume fraction of the

swollen gel in the equilibrium state and χ is the Flory-Huggins polymer solvent interaction parameter.

Theoretical mass between crosslinks is calculated as follow:

$$M_c = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (8)$$

Where n_i is the molar fraction and M_i is the relative molecular weight of each constituent; Table 4 regroups the molecular weights between crosslinks calculated with the different methods (swelling characterization, rheological data and theoretical data). As we can notice for both experimental methods, the weights obtained are near (a difference of 1000) due to measurement errors. The experimental results were 5 times superior to theoretical mass. In other terms, not all the functions can be reactive.

TABLE 4 Molecular weight between crosslinks for PMMA-F₂₆ crosslinked with TMI mixed in solution

Coupling Agent	Calculation method	v_2	χ	M_c
TMI	Swelling characterization	0.09	0.53	31 000
	Rheological data	-	-	30 000
	Theoretical data	-	-	6 400

As a conclusion to this part, the crosslinking density was better in the case of mixture in solvent. So in order to have a better appearance of the material in the next part we choose the mixing in solution in order to obtain a homogenous system.

b. Network characterization

In this part systematic influence of Diels-Alder parameters (functionalities of coupling agent and polymer) on the network properties and reversibility will be analyzed.

- Characterization using Solubility tests

In the case of BMI, for either copolymer with a functionality of 4 or 7, the obtained material was completely soluble in TCB. When the copolymer PMMA-F₁₃ was added to solvent, a

cloudy solution was obtained. Several parts of the crosslinked material remain insoluble. Then a solubility test at high temperature was conducted; the parts of the polymer that were insoluble become soluble. Finally, the copolymer with the highest functionality (26) swelled when TCB was added at room temperature (Figure 12). When the sample was heated at 150°C, a homogenous solution was obtained.



Figure 12. Solubility tests of the network obtained via Diels-Alder reaction in TCB after 48h.

Prima facie, a minimum of functionality of 13 is needed to obtain a crosslinked material with BMI.

Even with TMI, PMMA-F₄ was perfectly soluble in TCB. But with a functionality of 7, the sample remains insoluble at room temperature. The same result was obtained with the two other functionalities (13 and 26). The solubility tests at high temperature (150°C), shows the reversibility of the crosslinking.

- Rheological characterization

In this study, tests were conducted with the use of films with a thickness of 0.5 mm. so the results obtained with G' can not be compared with those obtained with furan functionalized PMMA conducted with samples with a thickness of 1 mm.

- BMI as a coupling agent

An example of rheological curves of crosslinked materials is represented in figure 13. For the two first functionalities (4 and 7) the curves obtained are similar to those without crosslinking agent. Indeed, Ti_2 in the two cases still unchanged. For the third copolymer (PMMA-F₁₃), Ti_2 is little more important than without crosslinking. This result is coherent with the test of solubility. The network obtained is not very strong and it is formed by a set of pieces of

crosslinked chains. Although for the forth sample, Ti_2 increases neatly to reach 210°C (Table 5). So, the gel obtained is strong. This result was predicted by solubility test where the sample swells and the insoluble rate reaches 71%.

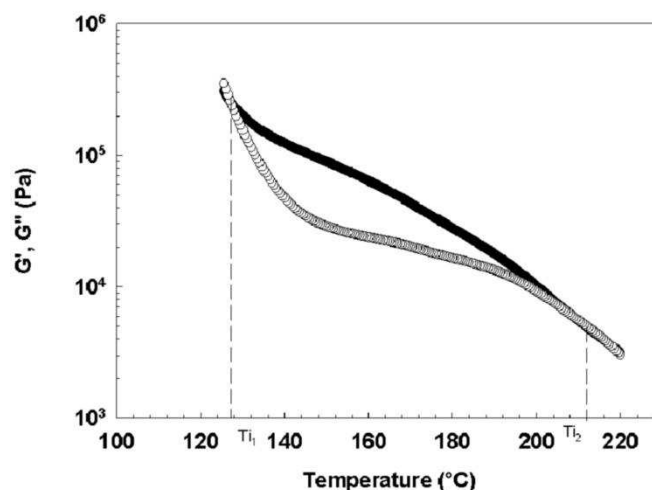


Figure 13. Temperature sweep test for crosslinked polymer PMMA-F₂₆ with BMI at 1 rad.s⁻¹
(●): G', (○): G''.

TABLE 5 Ti and G' obtained from thermomechanical characterization for crosslinked samples with BMI

Sample	Ti_1 (°C)	Ti_2 (°C)	G' (Pa)
PMMA-F ₄	-	165	21 400
PMMA-F ₇	-	185	36 700
PMMA-F ₁₃	120	185	84 100
PMMA-F ₂₆	124	210	121 700

- *TMI as a coupling agent*

As in the case of PMMA-F mixed with BMI, furan functionalized PMMA with a functionality of 4 were not crosslinked. Indeed, the curves obtained are identical to the initial copolymer (without coupling agent) (Table 6). As a conclusion, with a functionality of 4, the crosslinking of furan functionalized PMMA with a coupling agent (even BMI or TMI) can not take place.

For a functionality superior or equal to 7, a Diels-Alder network can be formed. In fact, Ti_2 increases if it is compared to that obtained with furan functionalized PMMA. In the case of

the second copolymer ($f = 7$), Ti_2 reaches 200°C (Figure 14). In other terms, the temperature needed to break the gel is 15°C superior to the temperature needed to break the physical gel.

TABLE 6 Ti et G' obtained from thermomechanical characterization for crosslinked samples with TMI

Sample	Ti_1 (°C)	Ti_2 (°C)	G' (Pa)
PMMA-F ₄	-	160	15 600
PMMA-F ₇	125	200	36 400
PMMA-F ₁₃	125	190	90 600
PMMA-F ₂₆	130	>220	135 000

When the third copolymer was studied by rheology, Ti_2 found increases from 180°C to 190°C. This result confirms the result obtained by tests of solubility. For the last copolymer the results are described in the precedent paragraph.

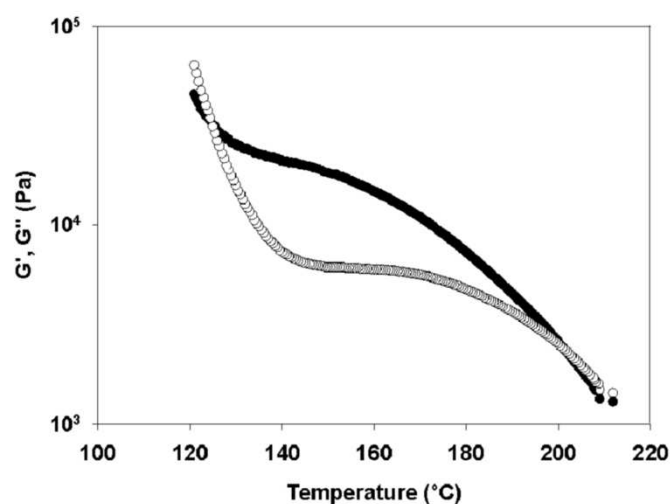


Figure 14. Temperature sweep test for crosslinked polymer PMMA-F₇ with TMI at 1 rad.s⁻¹
(●): G' , (○): G'' .

- Molecular weight between crosslinks M_c

The determination of the molecular weight between crosslinks gives an idea about the number of crosslinks per polymer chain. It was calculated for the systems that their crosslinking was verified by solubility and rheological tests. As shown in Table 7, the values determined by rheological data and those obtained by swelling characterization when it is possible are concordant. In fact, in the case of the last copolymer ($f = 26$) the weights obtained are for

2000 g.mol⁻¹ equal. But, for the three copolymers, either when they were crosslinked with BMI or TMI, the experimental value is very different from the theoretical values. That means, not all the coupling agent introduced in the mixture reacts with all functions in the polymer. Such result is expected as we know that the Diels-Alder reaction between Furan and maleimide is not total. As it is inspected, Mc is the minimum in the case of PMMA-F with a functionality of 26 crosslinked with TMI. In fact, in this mixture, the most functionalized copolymer was used.

TABLE 7 Molecular weight between crosslinks

Coupling agent	Copolymer	Calculation method	v ₂	χ	M _c
BMI	PMMA-F ₁₃	Rheological data	-	-	48 200
	PMMA-F ₂₆	Swelling characterization	0.066	0.52	37 200
		Rheological data	-	-	33 300
TMI	PMMA-F ₇	rheological data	-	-	111 300
	PMMA-F ₁₃	Rheological data	-	-	45 000
	PMMA-F ₂₆	swelling characterization	0.09	0.53	31 000
		Rheological data	-	-	30 000

The gel point determined from M_c is obtained

$$x_{gel} = \frac{M_n}{f_F * M_c} \quad (9)$$

TABLE 8 gel point determination

Coupling agent	Copolymer	x _{gel}
Rheological data		
BMI	PMMA-F ₁₃	0.2
	PMMA-F ₂₆	0.14
TMI	PMMA-F ₇	-
	PMMA-F ₁₃	0.21

The experimental conversions at gel point are regrouped in Table 8. It can be noticed that when the average functionality of PMMA-F increases, the x_{gel} decreases. Such result is expected as there is more functions in the polymer chains. So the probability of an encounter between a furan and a maleimide increases resulting a decreasing of the conversion at gel.

- Shape-memory ability

The reversibly crosslinked polymer PMMA-F₂₆ with TMI was evaluated as a shape-memory polymer, as shown in Figure 15. When the polymer was heated at 130°C, the (I) shape in which the polymer had been molded was easily transformed into a temporary (U) shape that could be fixed by the cooling of the polymer to room temperature. The polymer returned to its permanent shape, however, when its temperature was increased to 130°C for less than 1 min. These programming and recovery processes were repeatable for several times.

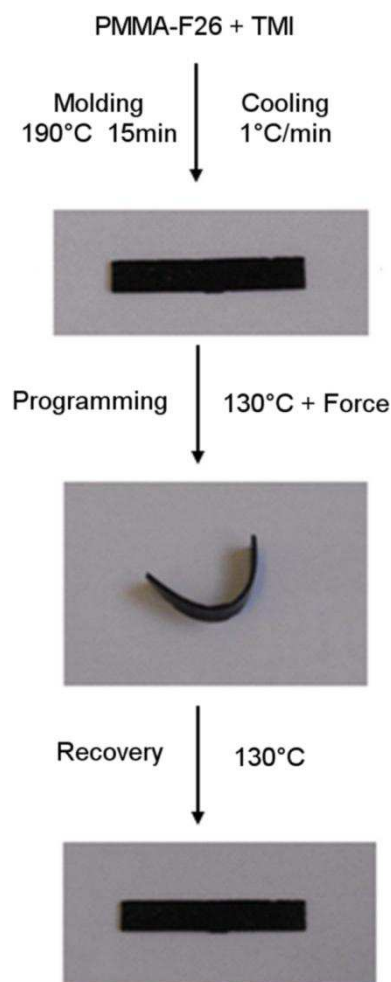


Figure 15. Recyclable shape memory of thermoreversibly crosslinked PMMA. (a) I-shaped test piece of PMMA-F₂₆+TMI was transformed into (b) temporary U shape, and (c) it recovered to its permanent shape without any creep phenomenon.

IV. CONCLUSIONS

The use of Diels-Alder reaction to form thermoreversible PMMA networks was investigated. In order to functionalize polymer chains, dynamic covalent exchange between commercially available PMMA and furfuryl alcohol was employed. As two catalysts were studied for this reaction, the use of TBD allows the obtaining of the best grafting yields for the two processes. With reactive extrusion, better functionalities were obtained due to the good mixing between the two components and the reduction of the evaporation of furfuryl alcohol.

A reversible gel was obtained by mixing furan functionalized polymer with different coupling agents (BMI and TMI). With BMI, a functionality of 13 was needed to obtain a crosslinked

polymer. However, with TMI a functionality of 7 was enough to form the network. The reversibility was confirmed by solubility tests at high temperature and rheology in melt. Each sample undergoes a cycle of cooling then heating to test the repeatability of the reaction. Also, the shape-memory ability of the crosslinked polymer was successfully highlighted.

V. REFERENCES AND NOTES

- [1] C. J. Kloxin, T. F. Scott, B. J. Adzima, C. N. Bowman, *Macromolecules* 43 (2010) 2643–2653.
- [2] A.J. Inglis, L. Nebhani, O. Altintas, F.G. Schmidt, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* 43 (2010) 5515-5520
- [3] Y. Furusho, T. Oku, T. Hasegawa, A. Tsuboi, N. Kihara, T. Takata, *Chem.;Eur. J.* 9 (2003) 2895–2903.
- [4] Y. Chen, K. H. J. Chen, *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 35 (1997) 613–624.
- [5] E. Themistou, , C. S. Patrickios, *Macromolecules* 39 (2006) 73–80.
- [6] X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. B. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science* 295 (2002) 1698–1702.
- [7] M. Reinecke, H. Ritter *Makromol. Chem.* 194 (1993) 2385–2393.
- [8] N. Aumsuwan, M. W. Urban *Polymer* 50 (2009) 33–36.
- [9] Q. Tian, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. C. Yuan *Polym. Int.* 59 (2010) 1339-1345
- [10] M. Watanabe, N. Yoshie *Polymer* 47 (2006) 4946-4952
- [11] N. Teramoto, Y. Arai, M. Shibata *Carbohydrate Polymers* 64 (2006) 78-84
- [12] J.M. Raquez, S. Vanderstappen, F. Meyer, P. Verge, M. Alexandre, J.M. Thomassin, C. Jérôme, P. Dubois *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 10135-10143
- [13] S. Magana, A. Zerroukhi, C. Jegat, N. Mignard *Reactive & Functional Polymers* 70 (2010) 442-448

- [14] O. Gok, H. Durmaz, E.S. Ozdes, G. Hizal, U. Tunca, A. Sanyal J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 48 (2010) 2546-2556
- [15] H. Durmaz, A. Dag, D. Gursoy, L. Demirel, G. Hizal, U. Tunca J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 48 (2010) 1557-1564
- [16] A. Dag, H. Durmaz, U. Tunca, G. Hizal J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 47 (2009) 178-187
- [17] H. Durmaz, A. Dag, A. Hizal, G. Hizal, U. Tunca J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 46 (2008) 7091-7100
- [18] H. Laïta, S. Boufi, A. Gandini Eur. Polym. J. 33 (1997) 1203-1211
- [19] G. Kossmehl, H.I. Nagel, A. Pahl Die Angewandte Makromolekulare Chemie 227 (1995) 139-157
- [20] P.J. Flory Principles of polymer chemistry. Ithaca, NY: Cornell University; 1953.
- [21] N.A. Peppas, Y. Huang, M. Torres-Lugo, J.H. Ward, J. Zhang Physicochemical foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology. Annu Rev Biomed Eng. 2000, 9–29.
- [22] N.M. Ranjha, G. Ayoub, S. Naseem, M.T. Ansari J Mater Sci: Mater Med 21 (2010) 2805-2816

CHAPITRE 3 : APPLICATION DE LA RÉACTION DE DIELS-ALDER AU POLYURÉTHANE

RESUME

Des réseaux réversibles de polyuréthane ont été préparés en combinant la réaction de Diels-Alder (DA) et les liaisons supramoléculaires en utilisant des précurseurs multi-furannes et multi-imides. Les polyuréthannes fonctionnalisés furanne ont été obtenus par réaction de polyaddition entre un diisocyanate et de l'alcool furfurylique. Les agents de couplage à base de maléimide ont été préparés par réaction anhydride-amine. Les propriétés thermiques et rhéologiques des prépolymères et des réseaux ont été analysées. La réversibilité des réseaux a été mise en évidence par DSC et par des tests de solubilité. Les essais rhéologiques montrent que, après rétro-Diels-Alder (140°C - 150°C) le polymère ne s'écoule pas complètement, ce qui permet l'utilisation de ce matériau dans les techniques de transformation classiques. Ce résultat est attribué à la présence de liaisons supramoléculaires, même à une température plus élevée. L'effet de la fonctionnalité en furanne et la longueur de la chaîne polymère a été étudié. Les réseaux réversibles présentent des caractéristiques particulières: l'auto-cicatrisation et la mémoire de forme.

Supramolecular reinforced Diels-Alder based evolutive polyurethane networks

Nidhal Okhay¹, Nathalie Mignard¹, Mohamed Taha^{1}, Corinne Jégat¹*

¹ Université de Lyon, F-42023, CNRS, UMR 5223, IMP@UJM, Université de Saint Etienne, Jean Monnet, F-42023, Saint Etienne, France

CORRESPONDING AUTHOR : Pr. Mohamed TAHA, Ingénierie des Matières Plastiques, Université Jean Monnet, 23 Rue du Docteur Paul Michelon 42023 Saint Etienne, France. Tel: (+33) 4 77 48 15 57. Fax: (+33) 4 77 48 51 26. E-mail: mtaha@univ-st-etienne.fr

ABSTRACT:

Reversibly cross-linked polyurethane networks were prepared by combining Diels-Alder (DA) reaction and supramolecular bonds using multi-furan and multi-imide precursors. Furan functionalized polyurethane were obtained by polyaddition reaction between a diisocyanate and furfuryl alcohol. Maleimide based coupling agents were prepared by amine-anhydride reaction. Thermal and rheological properties of polyurethane prepolymers and issued networks were analyzed. The reversibility of networks was highlighted by DSC and solubility tests. Rheological experiments show that after retro-Diels-Alder reactions (140°C-150°C) the polymer does not flow completely, allowing the use of this material in classical processing techniques. This result is attributed to the presence of the supramolecular bonds even at higher temperature. The effect of furan functionality and polymer chain length were studied. The reversible networks have particular characteristics: self-healing and shape-memory.

KEYWORDS: Diels-Alder, Polyurethane, reversible cross-linking, supramolecular network

I. INTRODUCTION

Thermosetting polymers are very interesting polymers due to their superior mechanical properties. They are durable and can be used in a wide variety of applications as composites^{1,2}, adhesives^{3,4} and coatings^{5,6}. However, they present many disadvantages such as restricted processability and lack of self-repairing. As a response to these problems, a new category of thermosetting polymers was created. This category regroups different networks whose reversibility is obtained via: mechanical stimulus^{7,8}, electrical stimulus⁹, thermal stimulus^{10,11,12,13} and photo stimulus¹⁴.

Thermo-responsive polymers were widely investigated over the last decades. One of the most reactions which allow the obtaining of such networks is the Diels-Alder reaction. This reaction was used in several studies as reversible cross-linked polymers^{15,16,17,18,19}, remendable polymers and coatings^{12,20,21,22}.

Thermoplastic polyurethanes have generated a widespread interest because of their unique combination of unusual properties and the facility of their processing^{23,24}. They are widely used in several industrial fields such as fiber-treating agents, foams, elastomers, synthetic leathers, coatings and building construction. In order to improve their mechanical and thermal properties, polyurethanes are generally chemically cross-linked, that changes the structure and the properties of the polymer^{23,25}. Thus it is well known that by varying the chemical structure of reactants polyurethanes can be made in a large range of degrees of cross-linking, and physical properties from soft elastomers to rigid and even brittle thermosetting plastics²³.

The chemical cross-linking of polyurethane allows obtaining interesting products but the network cannot be reused. To resolve such problem, recent studies of thermoreversible copolyurethane networks were reported. Raquez et al.²⁶ obtained a shape-memory copolymer poly(ϵ -caprolactone) polyester-urethane by Diels-alder reaction between furan (present on the copolymer) with bismaleimide. Also, Ishida et al.^{27,28} synthesized different thermoreversible networks via DA/r-DA reaction between furan functionalized copolymers (PCL-PU and PBS-PU) with a maleimide based coupling agent (bismaleimide and trismaleimide). A Thermally-reversible epoxy-urethane linear chain extension by DA reactions was studied by Gaina et al.^{21,29}. The reversibility was highlighted by DSC and DMA analyses.

Given the importance of re-usable cross-linked polyurethane, in this study, thermo-sensitive polyurethane networks were obtained via Diels-Alder reaction: furan-functionalized polyurethane was synthesized by a polyaddition reaction between isocyanate and furfuryl alcohol in the presence of a catalyst. In order to form the network, two maleimide-based coupling agent (BMI (F=2) and TMI (F=2.55)) were used. In such material, urethane “concentration” is much higher than those reported in literature. By this choice, the double network based on DA and polyurethane hydrogen supramolecular bonds should have higher plateau moduli than those where only few urethane hydrogen bonds are present. In addition a plateau modulus should be present after rDA reaction avoiding a complete flow of the material. The thermo-reversibility of DA based polymer networks was proved by rheological characterization (melt rheology), solubility tests (at room temperature and at high temperature) and DSC. The effect of the architecture of the prepolymers on the properties of the issued double networks will be also analyzed. New characteristics were conferred to polyurethane: self-healing and shape-memory.

II. EXPERIMENTAL

1. Materials

4,4'-Methylenebis(cyclohexyl isocyanate) (H_{12} MDI), furfuryl alcohol (98%) (FA1), maleic anhydride, nickel (II) acetate, acetic acid, triethylamine, glycerol, ethylene glycol (EG), triphenyl phosphine (TPP) and different solvents (THF and chloroform) were purchased from SIGMA ALDRICH. 1,6-diaminohexane was purchased from ACROS ORGANICS.

JEFFAMINE T-403, a trifunctional primary amine having an average molar mass of approximately 440g.mol^{-1} , was offered by HUNTSMAN.

2. Analysis

a. Size exclusion chromatography analysis

Size exclusion chromatography (SEC) was conducted using a triple detector consisting of an RI Waters detector, a Wyatt mini dawn Treos low angle light scattering detector and a Wyatt viscosimeter. Molar masses were determined by DDL with index of refraction increment dn/dc values calculated for each sample using Wyatt Astra 5.3.4 software. The mobile phase THF flow rate was 1 mL.min^{-1} and samples concentration was 3 mg.mL^{-1} .

b. ^1H NMR analysis

Proton NMR spectra were recorded in CDCl_3 solution at room temperature using a Bruker Avance II 250 MHz spectrometer. The chemical shift scales were calibrated on the basis of the TMS peak

c. DSC analysis

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out with a Q10 instrument from TA Instruments. Samples were transferred to a hermetic pan that was sealed. The samples were then analyzed during the following sequences of cooling and heating scans: from 0°C to 250°C . The cooling and heating rate were $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, and the glass transition temperatures (T_g) were evaluated from the data recorded during heating by identifying the inflection points. Each sample underwent two cycles of heating-cooling. The first cycle had for role to remove the thermal history of the sample and the data were collected from the second cycle.

d. Rheological analysis

Rheological studies were conducted in RHEOMETRICS ARES rheometer using parallel plate geometry (25mm diameter). The experiments were performed within the linear viscoelastic regime under the dynamic oscillation mode using a 1 Hz frequency. The gap between plates was maintained at 0.9 mm. Experiments were run from 200°C to 100°C at a $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ constant cooling rate.

To perform this test, disc-shaped samples (25x1mm) obtained by compression molding at 190°C then cooled very slowly ($\sim 1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) to room temperature, were used.

e. Swelling characterization

For the swelling measurements, the gels were immersed in THF for 48 hours at room temperature. Then they were removed from solvent and weighed at different times. In order to obtain the mass of the dry gel, the samples were dried in a vacuum oven at 25°C for 24 hours.

3. Syntheses

a. Furan-functionalized polyurethane synthesis

In a double necked flask with magnetic stirring, furfuryl alcohol was mixed with glycerol (and ethylene glycol for chain extension) and triphenyl phosphine at 90°C until solubilization. Then the isocyanate was added. The mixture was maintained at 90°C for three hours. A solid was obtained. The stoichiometries used for the different syntheses are given in Table 1.

Table 1. Molar ratios of different constituents for PU-F synthesis

PU	F _{furan}	H ₁₂ MDI	FAI	Glycerol	EG
PU-F ₃	3	3	3	1	0
PU-F ₄₋₁	4	5	4	2	0
PU-F ₄₋₂	4	7	4	2	2
PU-F ₄₋₃	4	8	4	2	3

b. Bismaleimide and Trimaleimide syntheses

The multi-maleimides syntheses were performed according to a protocol described in a previous work.³⁰

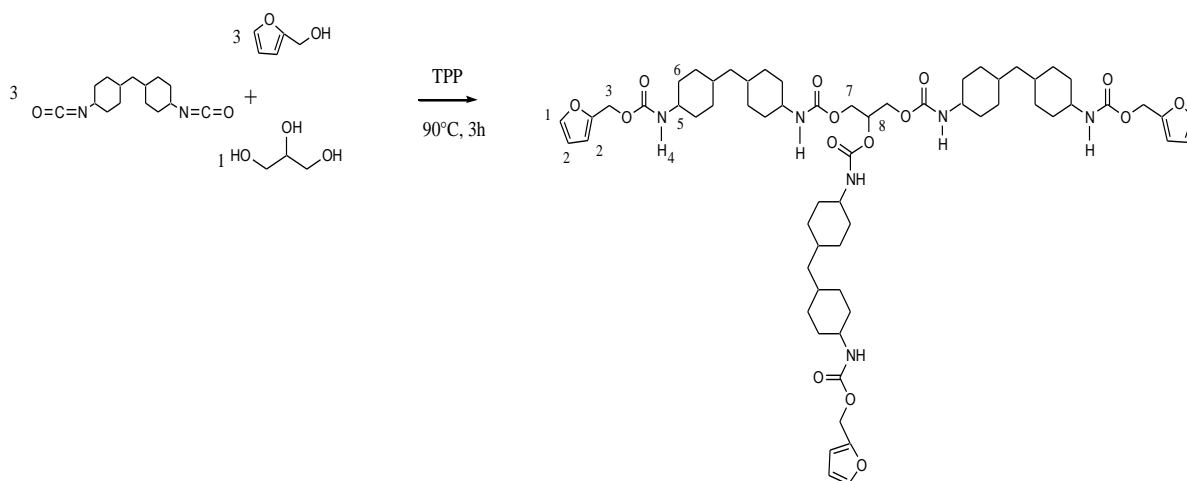
c. Cross-linked polymer formation

The two constituents (the polymer and the coupling agent) were dissolved in chloroform and mixed until a homogeneous solution. Then, the solvent was slowly evaporated and the thin film obtained was heated in an oven at 150°C for 15 minutes and cooled to room temperature at 0.35°C.min⁻¹.

III. RESULTS AND DISCUSSION

1. Furan functionalized polyurethanes characterization

Furan functionalized polyurethanes were obtained by reaction between a diisocyanate (H₁₂MDI in this case) and an alcohol (furfuryl alcohol, glycerol and in some cases ethylene glycol). Scheme 1 depicts an example of PU-F structure obtained by polyaddition reaction.



Scheme 1. Synthesis of PU-F₃

The arms number of the structure should increase with the number of glycerol mole and their size, with the number of ethylene glycol mole.

First, the polymer obtained was analyzed by SEC. As shown in figure 1, the different obtained polymers present various chain lengths. When only glycerol and furfuryl alcohol were used, smaller chain lengths were obtained. As expected, the use of ethylene glycol has enabled the obtaining of longer chains and reduced the smaller chains.

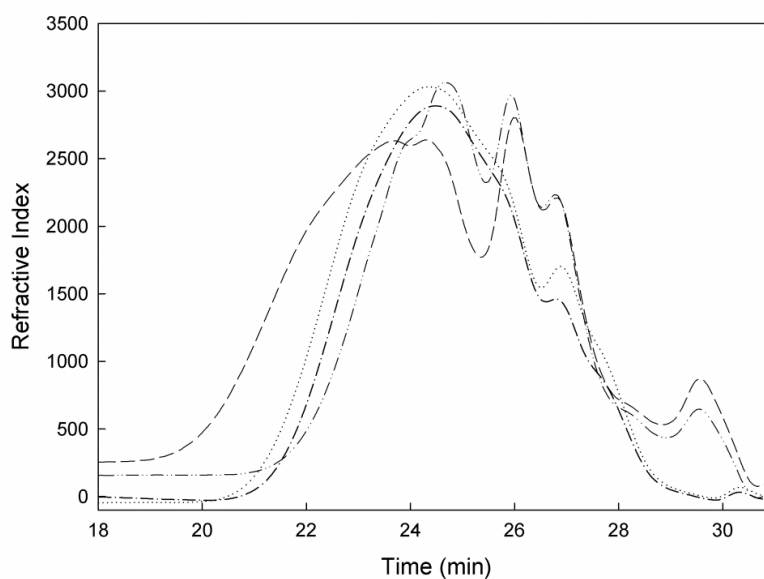


Figure 1. SEC curves for different synthesized PU: (---)PU-F₃, (— · —)PU-F₄₋₁, (·····)PU-F₄₋₂,

(——)PU-F₄₋₃

The different average masses (Mn and Mw) were regrouped in table 2. The masses obtained are higher than the expected ones. The lack of the measures sensitivity can explain these differences.

Table 2. Average molar masses of the obtained PU prepolymers (SEC analysis)

Sample	Mn	Mw	M _{th}
PU-F ₃	1900	2700	1166
PU-F ₄₋₁	2540	4070	1876
PU-F ₄₋₂	3520	4830	2520
PU-F ₄₋₃	3940	5900	2842

The average furan functionality has been determined by ¹H NMR. Figure 2 depicts an example of ¹H NMR spectrum of PU-F. Its structure can be clearly identified by the presence of different characteristic peaks. Peaks relative to the furan group (1) and (2) were, respectively at 7.41 and 6.39 ppm, the CH₂ groups of furfuryl alcohol (3) and glycerol (or ethylene glycol) (7) were, respectively at 5.03 and 4.18 ppm. The proton of CH group in the glycerol (8) was at 4.88 ppm. The proton bound to the nitrogen atom in the urethane function (4) was detected at 2.1 ppm. Protons of the cyclo-hexyl group (5) and (6) were detected respectively at 1.83-0.78 and 3.40-3.78 ppm.

The average furan functionality was obtained by the ratio of the value corresponding to a furan proton (1 or 2) and the value corresponding to a cyclo-hexyl proton (5 or 6).

The obtained functionalities F_{furan} (table 1) correspond to those expected.

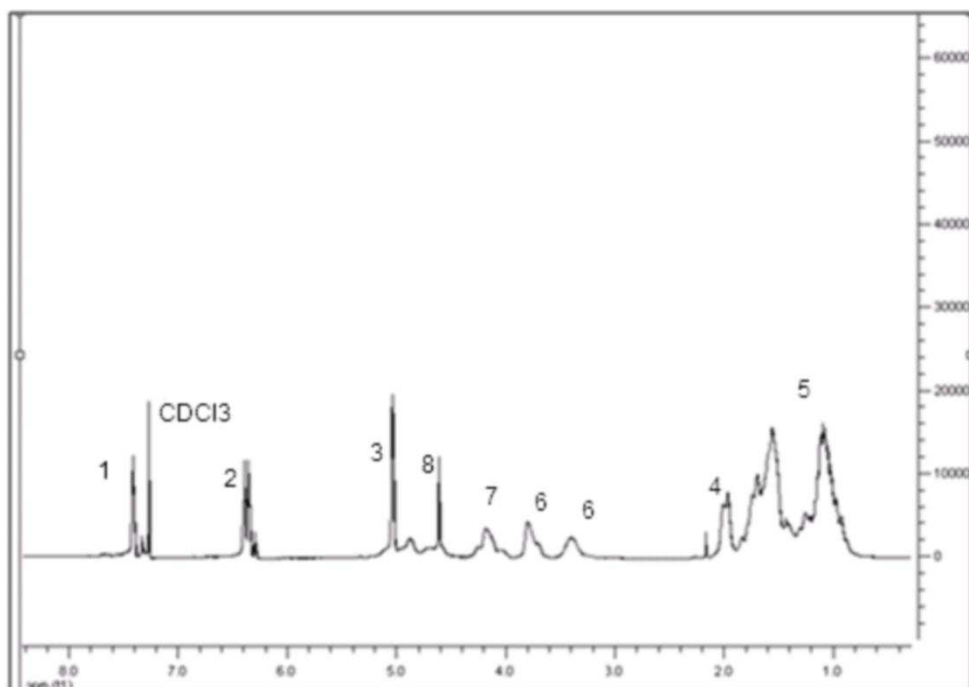


Figure 2. ^1H NMR spectrum of PU-F₃

The DSC curves of the different polyurethanes were plotted in the figure 3. An increase of the T_g was observed when ethylene glycol was added. In fact an increase of the molar mass leads to an increase of the T_g. Also, hard segments on the PU-F were multiplied and glass transition increased.

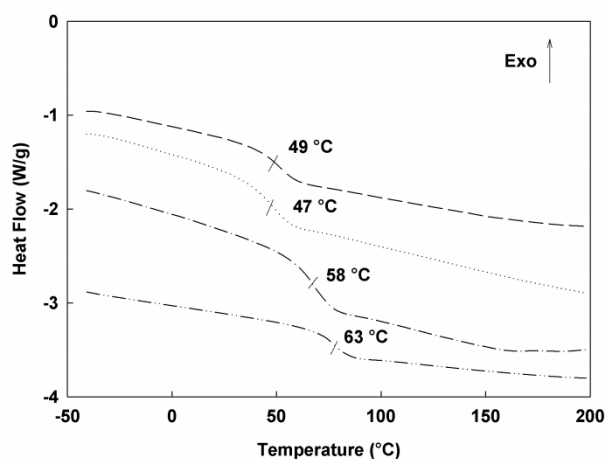


Figure 3. DSC curves of different PU-F prepolymers: (---) PU-F₃, (.....) PU-F₄₋₁, (- · -) PU-F₄₋₂, (- · · ·) PU-F₄₋₃

The properties of amorphous thermoplastic prepolymers were also highlighted by temperature sweep tests in rheological analysis as shown in figure 4 for both PU-F₃ and PU-F₄₋₁ prepolymers. Frequency sweep test of PU-F₄₋₁ at 160°C is presented in figure 5. The shape of the obtained curves shows that the functionalized polymer did not contain any entanglements or physical interactions. Indeed, the rubbery plate can not be distinguished.

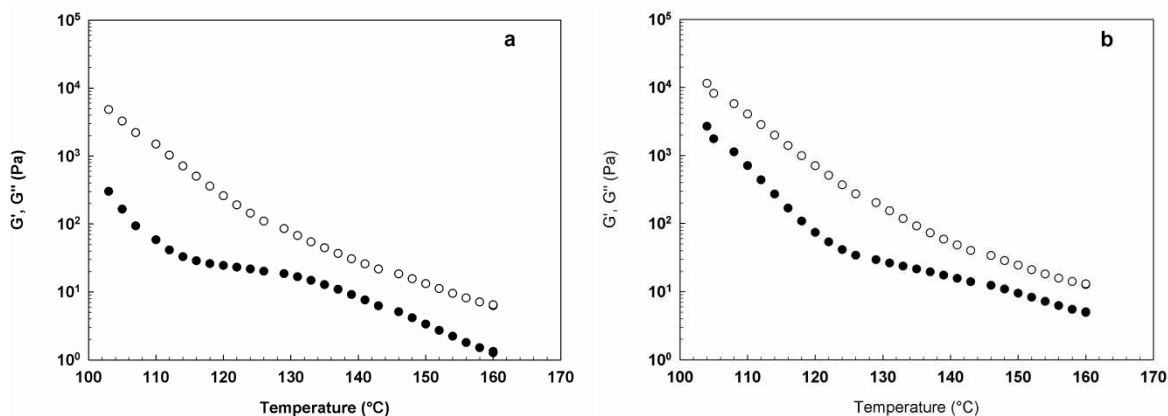


Figure 4. Rheological curves of both PU-F₃ (a) and PU-F₄₋₁ (b) obtained at 1 rad.s⁻¹: (●) storage modulus G' , (○) loss modulus G''

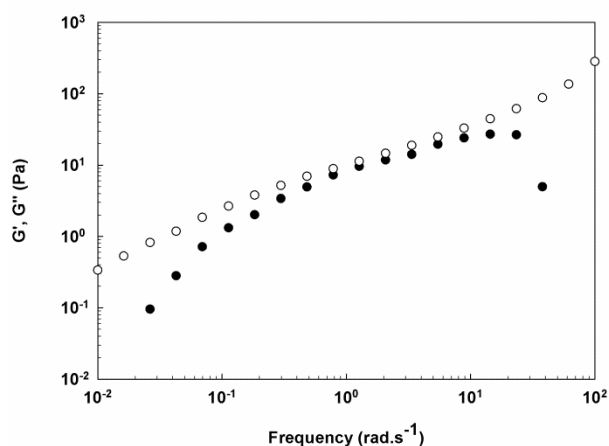
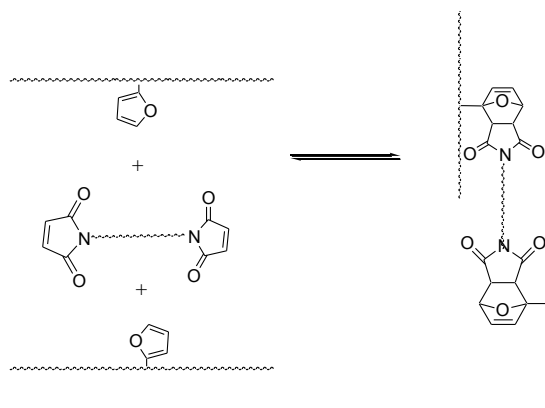


Figure 5. Frequency sweep test for PU-F₄₋₁ at 160°C: (●) storage modulus G' , (○) loss modulus G''

2. Networks elaboration and characterization

The polyurethane networks were obtained by Diels-Alder reaction between furan group (present in the prepolymers) and maleimide group (present in the coupling agent) using stoichiometric quantities of the two functions. The general scheme of the reaction is presented in scheme 2.



Scheme 2. Diels-Alder reaction for the formation of the network

Different networks were synthesized with the variation of the average functionality (for furan in polymer and/or maleimide in the coupling agent) and with the variation of the PU-F's chain length:

Several properties of the networks, solubility, rheological properties, thermal properties, self-healing and shape memory, were studied and used to determine the effect of the functionality of the furan-PU, of the chain's length and of the cycles (heating/ cooling) numbers that the networks undergo.

a. Functionality's effect

To study the functionality's effect, characteristics of adducts obtained by reaction between PU-F₃ or PU-F₄₋₁ with BMI or TMI are discussed.

As a first step, the thermo-reversibility of the networks was studied and could be highlighted by DSC. As shown in figure 6, in addition to the glass transition of the polymer, an endothermic peak is observed. This peak can be assimilated to the retro-Diels-Alder (rDA) temperature. In fact, it was observed by optical microscopy (via polarized light) that the formed network is totally amorphous, and therefore the endothermal phenomenon can only be attributed to the rDA reaction. The temperature of the glass transition T_g , the temperature of the beginning of the rDA T_1 and the temperature at the maximum of the peak T_{rDA} given by DSC are regrouped in table 3. Compared to T_g values of PU-F, it can be noticed that the T_g 's values are higher in the networks. The glass transition increases considerably with BMI and with TMI the increasing is less remarkable. It's known that T_g increases with cross-linking. So, the cross-linking is more important with BMI than with TMI. This result can be confirmed

by T_{rDA} which are higher with BMI. In fact, it reaches 150°C for PU-F₄₋₁ with BMI while it is about 143°C with TMI. Also, with BMI, T_{rDA} is higher for PU-F₄₋₁. In other terms, an increasing of the average furan functionality leads to an amelioration of the obtained network. Contrariwise, probably due to steric hindrance, the use of TMI did not lead to an increasing of the cross-linking degree.

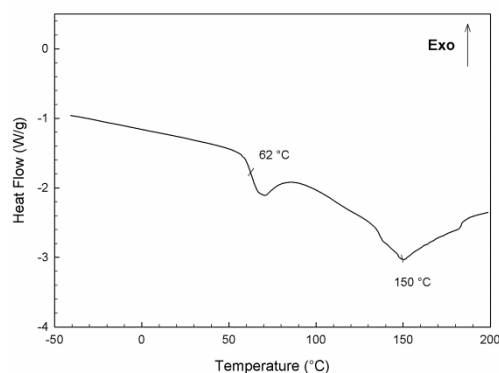


Figure 6. DSC curves of PU-F₄₋₁ cross-linked with BMI

Table 3. Characteristic temperatures of the obtained PU networks after DA reaction

Sample	T_g (°C)	T_1^* (°C)	T_{rDA}^* (°C)
PU-F ₃ + BMI	77	127	145
PU-F ₄₋₁ + BMI	62	130	150
PU-F ₃ + TMI	51	120	144
PU-F ₄₋₁ + TMI	61	123	143

* T_1 : temperature of the beginning of rDA

* T_{rDA} : temperature at the maximum of peak of rDA

The knowledge of the rDA temperatures allowed solubility tests. These tests were conducted in DMF at room temperature and at 160°C. As an example (figure 7), for PU-F₄₋₁, before cross-linking, it was soluble in DMF at room temperature. After cross-linking, when the sample was immersed in DMF, it swelled. At 160°C, the network became soluble, proving the de-cross-linking at this temperature. The solubility data are regrouped in table 4. For the four different networks the reversibility was obtained.

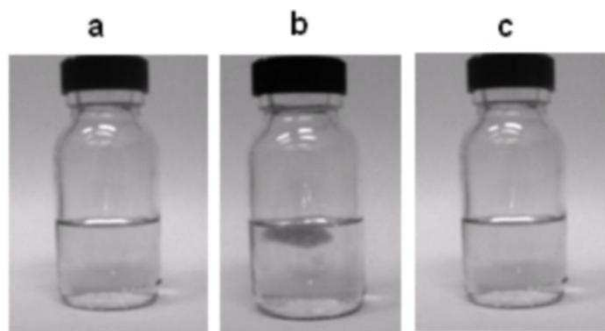


Figure 7. Solubility tests in DMF: (a) PU-F₄₋₁ in DMF at room temperature (soluble), (b) PU-F₄₋₁ cross-linked with BMI in DMF at room temperature (insoluble), (c) (b) at 160°C (soluble)

Table 4. Solubility data of different networks

Coupling agent	Sample	Solubility at 25°C	Solubility at 160°C
BMI	PU-F ₃	Not soluble	Soluble
	PU-F ₄₋₁	Not soluble	Soluble
TMI	PU-F ₃	Not soluble	Soluble
	PU-F ₄₋₁	Not soluble	Soluble

Figure 8 is an example of rheological curves of cross-linked PU obtained by cooling from 150°C to 60°C. Two zones can be distinguished: Zone 1: glassy zone and zone 2: rubbery zone. As the formed network presents, in addition to DA interactions, supramolecular ones, the DA and rDA temperatures could not be distinguished. Even at temperatures above the T_{rDA} (obtained by DSC), the storage modulus remains higher than the loss modulus. This result is due to entanglements and also the presence of supramolecular bonds. Similar results were reported by Gaina et al.²¹. In DMA results, the E' curves present a broad rubber plateau of a linear Diels-Alder polyurethane-based system. An important practical interest of such materials is that they do not flow completely after rDA and consequently they preserve a certain structural integrity at relatively high temperature. The limited decrease in the viscosity allows the use of these materials in classical processing techniques like thermoforming.

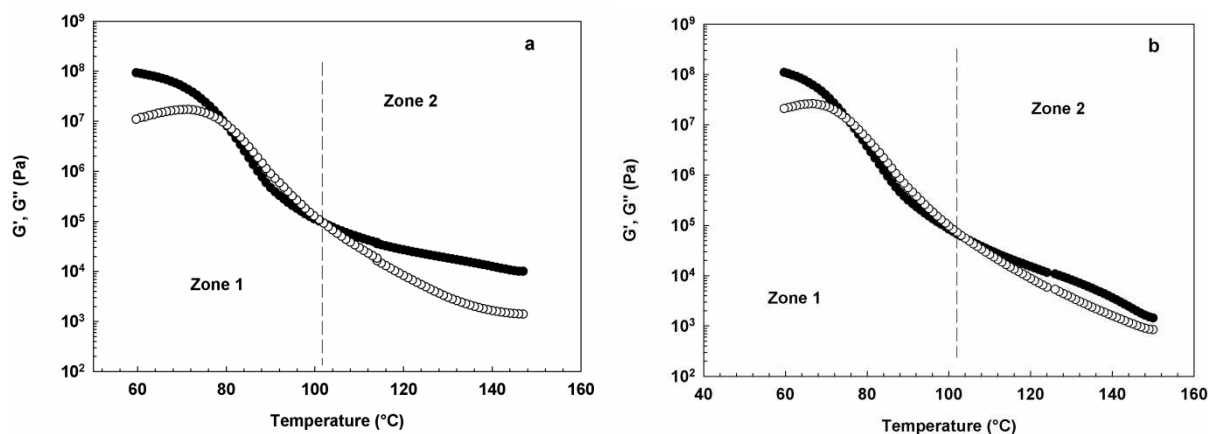


Figure 8. Rheological curves of both PU-F₃ (a) and PU-F₄₋₁ (b) cross-linked with TMI: (●) storage modulus G' , (○) loss modulus G''

Table 5 regroups the values of storage modulus at the glassy plateau G'_1 (reflects the properties of the two types of network), the storage modulus at the rubbery plateau G'_2 (reflects the properties of the supramolecular network) and the swelling degree G . It can be seen that G'_1 is higher with TMI than with BMI. However, for the swelling rate, it was higher with BMI. As G is directly related to the cross-linking degree, it can be concluded that the density of cross-linking is more important with TMI than with BMI. Furthermore, concerning the G'_1 and G values obtained for PU-F cross-linked with BMI, an increase of the furan functionality leads to an increase of the network density. Whereas the opposite effect is observed for the PU-F cross-linked with TMI. All these results corroborated the DSC studies and can be explained by the steric hindrance caused by the presence of TMI and limiting the reaction of DA. The following study on the chain's length effect will confirm this hypothesis.

Table 5. Storage moduli G'_1 and G'_2 and swelling rate

Sample	PU-F ₃ + BMI	PU-F ₄₋₁ + BMI	PU-F ₃ + TMI	PU-F ₄₋₁ + TMI
G'_1 * (MPa)	43.8	48.8	93.2	69.5
G'_2 * (Pa)	14000	34300	12600	3700
Swelling degree G	13	11	21	33

To conclude, the average functionality of the polymer and the coupling agent had an important influence on the properties of the formed network. Indeed, an increasing of the furan average functionality leads to an amelioration of the characteristics of the obtained

network in the case of BMI. However, the use of TMI leads to a decreasing of the cross-linking density due to the steric hindrance.

b. Chain's length effect

To study the chain's length effect, characteristics of adducts obtained by reaction between PU-F₄₋₁, PU-F₄₋₂ and PU-F₄₋₃ with BMI or TMI are discussed. The three PU-F have the same furan functionality and different molar masses (table 2).

Data obtained for DSC analysis, the glass transition temperature T_g , the beginning of rDA temperature T_1 and the temperature of the maximum of the rDA peak T_{rDA} are regrouped in table 6. As shown, T_g increases after cross-linking. T_{rDA} is higher with TMI than with BMI. This result was expected as the TMI is more functional and the problem of steric hindrance was resolved by the chain elongation; the furan functions are more distant.

Table 6. Characteristic temperatures of the obtained PU networks after DA reaction

Sample	T_g (°C)	T_1 (°C)	T_{rDA} (°C)
PU-F ₄₋₁ + BMI	62	130	150
PU-F ₄₋₂ + BMI	92	130	149
PU-F ₄₋₃ + BMI	79	124	142
PU-F ₄₋₁ + TMI	61	123	143
PU-F ₄₋₂ + TMI	67	128	153
PU-F ₄₋₃ + TMI	68	126	146

The swelling test allowed the determination of the swelling degree and the insoluble rate. Table 7 regroups the data collected thanks to swelling test. The swelling degree gives an idea about the cross-linking density. When it increases, the cross-linking density decreases. From the data in table 7, it can be noticed that the network density is higher with the use of BMI. When the chain is longer, the swelling increases when BMI was used. This result can be explained by the spacing between the different furan functions. In the case of TMI, an increase of the chain length leads to an increase of the density of cross-linking. In fact, TMI can reach better the furan groups as they are more spaced.

Table 7. Data from swelling test

Sample	Swelling degree G	Insoluble rate (%)
PU-F ₄₋₁ + BMI	11	53
PU-F ₄₋₂ + BMI	14	48
PU-F ₄₋₃ + BMI	19	32
PU-F ₄₋₁ + TMI	33	32
PU-F ₄₋₂ + TMI	25	46
PU-F ₄₋₃ + TMI	23	47

Rheology in melt was used to study the thermal behaviour of the obtained PU networks. Figure 9 presents the curves obtained for the PU-F₄₋₂ cross-linked with BMI. The different storage moduli are given in table 8. When cross-linked with BMI, an increasing of the chain length leads to a decreasing of the storage modulus, in other terms it leads to a decreasing of the density of cross-linking. However, the increasing of the spacing between furan functions leads to a facility for TMI to reach furan groups and then to an increase of the density of cross-linking corroborating the results obtained by DSC and swelling tests.

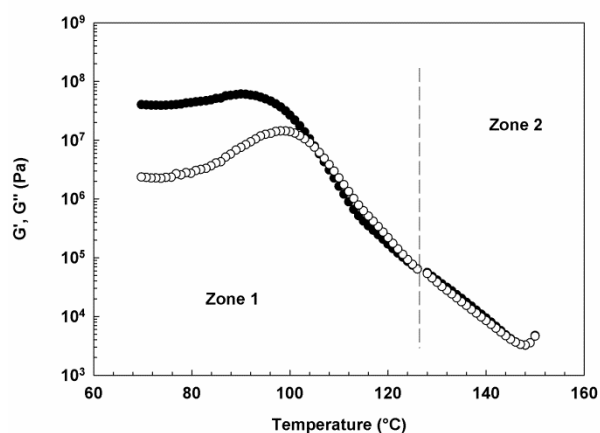


Figure 9. Rheological curves of PU-F₄₋₂ cross-linked with BMI : (●) storage modulus G' , (○) loss modulus G''

Table 8. Storage moduli of different networks

Sample	PU-F ₄₋₁ + BMI	PU-F ₄₋₂ + BMI	PU-F ₄₋₃ + BMI	PU-F ₄₋₁ + TMI	PU-F ₄₋₂ + TMI	PU-F ₄₋₃ + TMI
G' ₁ (MPa)	43.8	31.4	25.2	69.5	109	104
G'' ₂ (Pa)	34300	9420	12900	3400	5840	2580

c. Cycles number's effect

In order to determine how much the obtained PU network can be thermoreversible, a rheological study was carried out. The sample (PU-F₄₋₁ cross-linked with BMI) has undergone several heating/cooling cycles in the rheometer and the data were collected. The data obtained on cooling in the first, third and sixth cycles were plotted in figure 10. It was observed that the glass transition and the storage modulus increased after each cycle. That can be explained by the formation of irreversible cross-linking nodes during the heating/cooling cycles. These nodes can be formed by cross-linking of the urethane functions or by the polymerization of maleimide. After six cycles, the polymer was irreversibly cross-linked and the material became a thermosetting polymer.

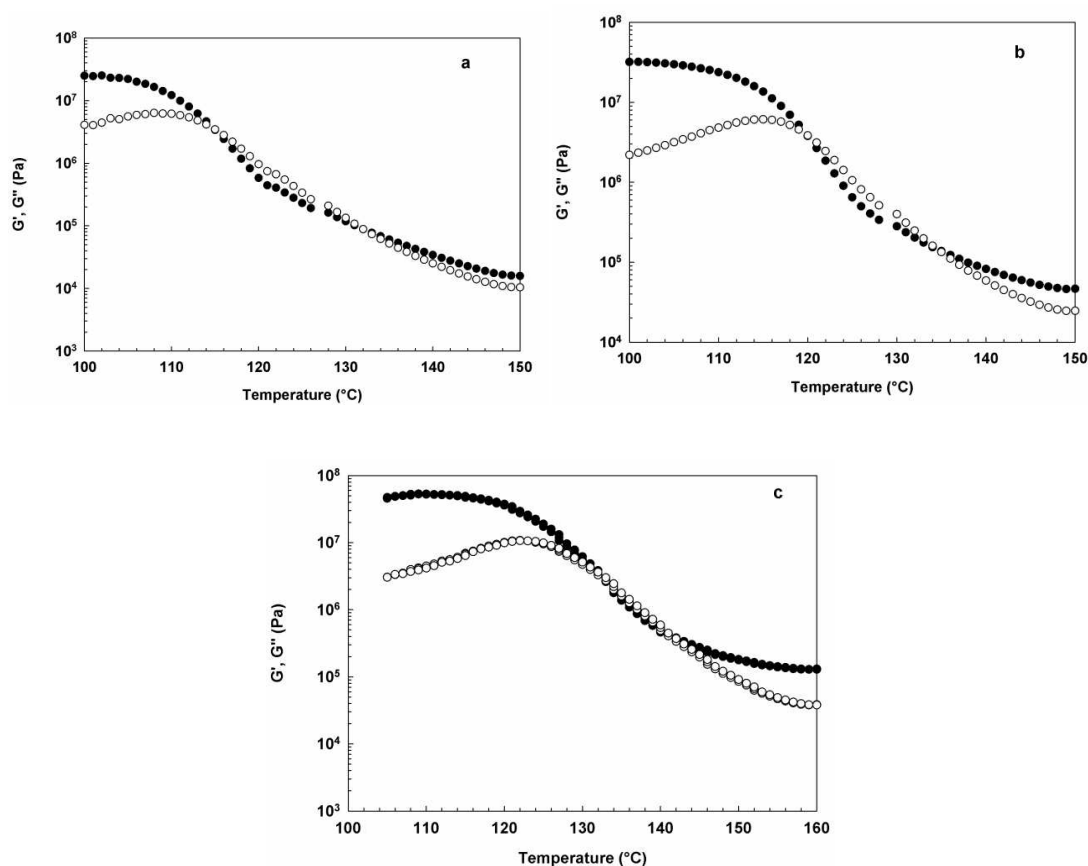


Figure 10. Rheological curves of PUR-F₄₋₁ cross-linked with BMI: (a) First cycle, (b) third cycle, (c), sixth cycle: (●) storage modulus G' , (○) loss modulus G''

d. Self-healing property

In order to check the ability of the formed network to self repair, a cross-linked PU sample (PU-F₄₋₃ with BMI) was manually scratched. Figure 11 clearly shows clearly that healing of the defects in the sample occurs after heating at 160°C within a few minutes. Heating the reversible network higher than 160°C shifts the equilibrium further towards the diene and dienophile formation, resulting in a decreasing viscosity, allowing a best mobility and the flow of the sample. The healed material (Fig. 11b) will regain its mechanical properties after cooling. The healing process was accomplished by the combined action of local mobility and reversible covalent bonding.

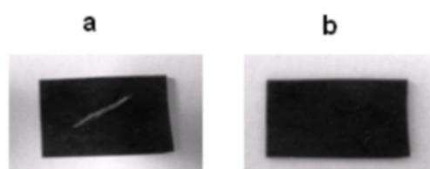


Figure 11. Self-healing test: (a) scratched sample, (b) healed sample

e. Shape-memory property

The reversibly cross-linked polymer PU-F₄₋₂ with BMI was evaluated as a shape-memory polymer, as shown in Figure 12. When the polymer was heated at 110°C, the (I) shape in which the polymer had been molded was easily transformed into a temporary (C) shape that could be fixed by the cooling of the polymer to room temperature. The polymer returned to its permanent shape, however, when its temperature was increased to 110°C for a few seconds. These programming and recovery processes were repeatable for several times.

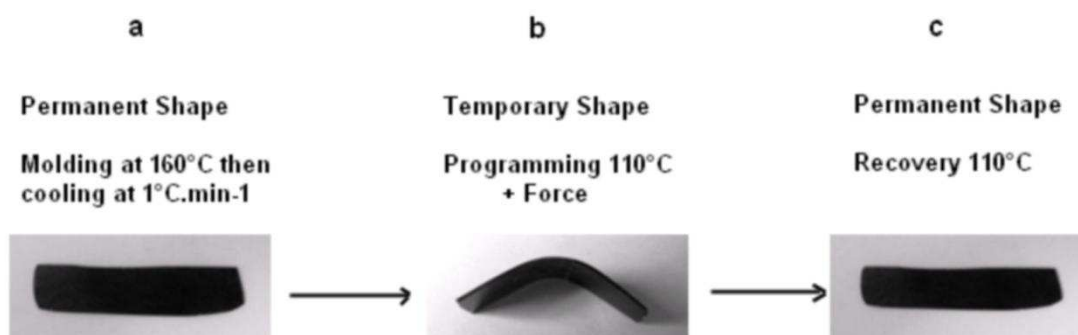


Figure 12. Shape memory of thermoreversibly cross-linked PU. (a) I-shaped test piece of PU-F₄₂+BMI was transformed into (b) temporary C shape, and (c) it recovered to its permanent shape without any creep phenomenon.

IV. CONCLUSIONS

Thermally-reversible polyurethane networks were obtained by furan/maleimide Diels-Alder reaction. Furan-functionalized polyurethane was obtained by reaction between furfuryl alcohol and H₁₂MDI. Two different average functionalities were used ($F_{\text{furan}} = 3, 4$). In order to obtain different molar masses, ethylene glycol was added.

The networks were obtained by mixing polymers with maleimide based coupling agent (BMI and TMI). The reversibility was highlighted by solubility tests, DSC and melt rheology. Denser networks were obtained with BMI for the lower molar masses. In fact, due to steric hindrance, it was difficult to TMI to reach furan groups. So, with the increasing of the molar masses the cross-linking density increases when TMI was used.

A rheological study showed that the thermoreversibility was not infinite and that after six cooling/heating cycles the networks was irreversibly cross-linked.

As the network was thermoreversible, the shape-memory ability and self-healing of the cross-linked polymer were successfully highlighted.

V. REFERENCES AND NOTES

- (1) Urabe, H.; Wakasa, K.; Yamaki, M. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **1990**, *1*, 163–170.
- (2) LeBaron, P. *Applied Clay Science* **1999**, *15*, 11–29.
- (3) Kloosterboer, J. G. In *Electronic Applications*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg; Vol. 84, pp. 1–61.
- (4) Hoyle, C. E.; Lee, T. Y.; Roper, T. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 5301–5338.

- (5) Oshima, A.; Abe, K.; Kameda, N. Process for producing abrasion-resistant. U.S. Patent 3,978,178, **1976**.
- (6) Decker, C. *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, 23, 1067–1093.
- (7) Kersey, F. R.; Loveless, D. M.; Craig, S. L. *Journal of The Royal Society Interface* **2007**, 4, 373–380.
- (8) Yoshie, N.; Saito, S.; Oya, N. *Polymer* **2011**, 52, 6074–6079.
- (9) Williams, K. A.; Boydston, A. J.; Bielawski, C. W. *Journal of The Royal Society Interface* **2007**, 4, 359–362.
- (10) Chen, X. *Science* **2002**, 295, 1698–1702.
- (11) Chen, X.; Wudl, F.; Mal, A. K.; Shen, H.; Nutt, S. R. *Macromolecules* **2003**, 36, 1802–1807.
- (12) Zhang, Y.; Broekhuis, A. A.; Picchioni, F. *Macromolecules* **2009**, 42, 1906–1912.
- (13) Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. *Nature* **2008**, 451, 977–980.
- (14) Chung, C.-M.; Roh, Y.-S.; Cho, S.-Y.; Kim, J.-G. *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 3982–3984.
- (15) Kavitha, A. A.; Singha, N. K. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, 208, 2569–2577.
- (16) Aumsuwan, N.; Urban, M. *Polymer* **2009**, 50, 33–36.
- (17) Wei, H.-L.; Yang, Z.; Chu, H.-J.; Zhu, J.; Li, Z.-C.; Cui, J.-S. *Polymer* **2010**, 51, 1694–1702.
- (18) Magana, S.; Zerroukhi, A.; Jegat, C.; Mignard, N. *Reactive and Functional Polymers* **2010**, 70, 442–448.

- (19) Marref, M.; Mignard, N.; Jegat, C.; Taha, M.; Belbachir, M.; Meghabar, R. *Polymer International* **2012**, n/a–n/a.
- (20) Liu, Y.-L.; Hsieh, C.-Y. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 905–913.
- (21) Gaina, C.; Ursache, O.; Gaina, V. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2011**, *50*, 712–718.
- (22) Wouters, M.; Craenmehr, E.; Tempelaars, K.; Fischer, H.; Stroeks, N.; van Zanten, J. *Progress in Organic Coatings* **2009**, *64*, 156–162.
- (23) Waterlot, V.; Couturier, D.; Waterlot, C. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *119*, 1742–1751.
- (24) Coudray, S.; Pascault, J. P.; Taha, M. *Polymer Bulletin* **1994**, *32*, 605–610.
- (25) Petrovic, Z. S.; Janvi, I.; Divjakovic, V. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1998**, *36*, 221–235.
- (26) Raquez, J.-M.; Vanderstappen, S.; Meyer, F.; Verge, P.; Alexandre, M.; Thomassin, J.-M.; Jérôme, C.; Dubois, P. *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17*, 10135–10143.
- (27) Ishida, K.; Weibel, V.; Yoshie, N. *Polymer* **2011**, *52*, 2877–2882.
- (28) Ishida, K.; Yoshie, N. *Macromolecular Bioscience* **2008**, *8*, 916–922.
- (29) Gaina, V.; Ursache, O.; Gaina, C.; Buruiana, E. *Designed Monomers & Polymers* **2012**, *15*, 63–73.
- (30) Okhay, N.; Jegat, C.; Mignard, N.; Taha, M. *Submitted* **2012**

CHAPITRE 4 : APPLICATION DE LA
RÉACTION DE DIELS-ALDER AU
POLYURÉTHANE FONCTIONNALISÉ
MALÉIMIDE

RÉSUMÉ

Des réseaux polyuréthane thermo-réversibles ont été préparés avec succès par réaction de Diels-Alder (DA) en utilisant un prépolymère uréthane hautement fonctionnalisé maléimide avec un agent de couplage fonctionnalisé furanne à base d'époxy ou de polyuréthane. Des prépolymères fonctionnalisés maléimide, ayant des fonctionnalités différentes, ont été synthétisés par réaction d'addition isocyanate-alcool entre le H_{12} MDI, le glycérol, et N-hydroxyméthylmaleimide. Le comportement thermique et la dé-réticulation des réseaux ont été étudiés par ATG, DSC et solubilité à chaud. Les essais de gonflement ont permis l'évaluation de la densité de réticulation. Les propriétés thermiques et la densité de réticulation ont été influencées par les fonctionnalités en furanne et en maléimide et par la nature du diène. Des réseaux plus denses avec des températures de rétro-Diels-Alder plus faibles ont été obtenus en utilisant l'agent de couplage à base d'époxy furanne. Avec le polyuréthane fonctionnalisé furanne, des réseaux moins denses avec des températures de rétro-réaction plus hautes ont été obtenus. Ces températures de rétro-Diels-Alder plus importantes sont dues à la présence d'interactions physiques.

High Maleimide-Functionalized Polyurethane Cross-linkers For Thermo-Responsive Networks

Nidhal Okhay^{a,b,c}, Nathalie Mignard^{a,b,c,*}, Corinne Jegat^{a,b,c}, Mohamed Taha^{a,b,c}

a-Université de Lyon, F-42023, Saint-Etienne, France

b-CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-42023, Saint-Etienne, France

c-Université de Saint-Etienne, Jean Monnet, F-42023, Saint-Etienne, France

*Corresponding Author: nathalie.mignard@univ-st-etienne.fr

ABSTRACT:

Thermo-reversible polyurethane networks were successfully prepared by Diels-Alder (DA) reaction using a high maleimide-functionalized urethane prepolymer with an epoxy-based furan coupling agent or a furan-functionalized polyurethane. High functional maleimide-prepolymers with various functionalities were synthesized by the isocyanate-alcohol addition reaction from glycerol, H₁₂MDI and the protected N-hydroxymethylmaleimide. Thermal behaviour and de-cross-linking of the networks were studied by TGA, DSC and solubility tests. Swelling tests allowed the evaluation of the networks density. Thermal properties and cross-linking density were influenced by furan and maleimide functionalities and by the nature of the diene. Denser networks with lower de-cross-linking temperatures were obtained using the epoxy-based furan coupling agent. With the furan-functionalized PU, looser networks and higher de-cross-linking temperatures were obtained. These higher de-cross-linking temperature were attributed to the presence of more physical links in the networks.

I. INTRODUCTION

Polyurethanes (PU), which are characterized by their exceptional versatility, are extensively used in various domains as foam, adhesives, rubber, plastics, in electronics or biomedical applications as in tissue engineering [1–8]. Polyurethanes are generally obtained from the reaction between di or multi-isocyanates and di or polyol and can be built in a large variety of molecular structure varying from linear to cross-linked ones depending on the structure, functionality and stoichiometry of the reactants. When chemical cross-links are introduced, according to the desired application, these thermosetting polymers can't be reprocessed or reused. Among the impressive number of studies performed on polyurethanes, those focusing on the de-cross-linking of PU networks are relatively new and limited [9–16]. To achieve these materials, dynamic covalent chemistry is used and particularly by means of the Diels-Alder (DA) and retro Diels-Alder (rDA) reactions.

The interest on the studies focusing on the reversibility of covalent networks using the Diels-Alder reactions (DA/rDA) has grown dramatically these last years as reflected by the numerous articles and reviews dealing with [17–29]. The DA reaction's equilibrium has the distinctive feature to be displaced towards the reactants (the diene and the dienophile) when heating. The most encountered and efficient diene/dienophile is the furan/maleimide couple. It was utilized in various strategies. Concerning PU, the DA reaction had been employed in thermally re-mendable linear polymers [10,30–32] and in thermally reversible networks [12–16]. The latter were designed by three ways (i) by reaction between a polymer bearing furan moieties in its backbone with a multi-maleimide linker [10] (ii) by reaction between a polymer containing furan end-groups and a multi-maleimide linker [10,12–15] and (iii) by coupling a di-functional DA adduct with a polyurethane [16].

In the first strategy (i), Laita et al. [10] designed architectures by mixing an urethane-based polymer bearing furan groups within the main chain with a bis-maleimide linker but the polymer didn't undergo the reverse Diels-Alder reaction and remained cross-linked.

In the second strategy (ii), which is the mainly used one, Ishida et al. [12,13] built urethane-based PCL networks and urethane-based polyester networks by mixing the furyl-telechelic urethane-based PCL (PCLF) and the furyl-telechelic urethane-based polyester (PBPSF) with a tris-maleimide linker. PCLF and PBPSF are linear polymers bearing one furan function at each side ensuring the cross-linking when the tris-maleimide linker was added. Raquez et al. [14] elaborated thermo-reversible PCL-PU networks from a four-armed furyl-urethane-based PCL, and a bis-maleimide linker. More recently, Oya et al. [15] obtained urethane-based PCL networks by reacting furyl urethane-based PCL with a tris-maleimide linker.

Incorporating a di-functional DA adduct (iii) is the less encountered method for building PU networks to date. Gaina et al. [16] reported the synthesis of thermally-reversible epoxy-urethane networks from a functional polyurethane bearing two maleimide end-groups. The synthesized urethane-bismaleimide was mixed with an epoxy-furan molecule to yield a bis-adduct bearing two epoxy end-groups. Then, the network formation was assumed via an epoxy-amine reaction after incorporating a diamine compound. In this study, the reversibility was highlighted by DSC.

In the precedent papers, except for Laita's [10] and Gaina [16], where urethane groups were integrated in the repetitive unit, the urethane function was only used to graft the diene or the dienophile moieties at polymer chain end so that a very few urethane functions are present in the system. More, in these researches, to date and to our knowledge, no DA network with a dienophile compound whose functionality is higher than three has been published. Then, to evaluate the effect of a high maleimide cross-linking agent functionality on the networks

properties and thermal stability, we report on the synthesis of thermally-sensitive polyurethane networks from new multi-maleimide urethane oligomers (PU-M) with high functionality. PU-M were obtained by the isocyanate-alcohol reaction from chosen stoichiometric quantities of glycerol, 4,4'-methylenebis(cyclohexyl isocyanate) and N-hydroxymethylmaleimide (HMM). Two kinds of networks were achieved by mixing the PU-M with epoxy/amine-based furan compounds (EA-F) and with multi-furan PU (PU-F). EA-F are low T_g coupling agents and PU-F are polymers with a T_g like PU-M. The effect of the diene compounds and their functionality on the physical properties, thermal behavior and density of the networks will be also studied.

II. EXPERIMENTAL

1. *Materials*

4,4'-Methylene bis(cyclohexyl isocyanate) (H₁₂MDI, mixture of isomers, 90%), furfuryl alcohol (FAL, 98%), triphenyl phosphine, furfuryl amine (FAM, 99%), 1,6-diamino hexane (DMH, 98%), triethylene tetramine (TETA, 97%), glycerol (99%) maleimide (98%) 1,6-diamino hexane (98%) and different solvents tetrahydrofuran (THF), chloroform, dimethyl formamide (DMF), and ethanol were purchased from SIGMA ALDRICH. Furfuryl glycidyl ether (FGE, 98%) was from Georganics. All reagents were used as received without further purification.

2. *Analysis*

¹H-NMR spectra were recorded in deuterated DMSO, CDCl₃ and DMF at room temperature using a Bruker Avance II spectrometer operating at a frequency of 250 MHz. The chemical shift scales were calibrated on the basis of the TMS peak (0 ppm).

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out with a Q10 calorimeter from TA Instruments. Samples were transferred to hermetic pans that were sealed. They were then analyzed between -80°C and 200°C with a cooling and heating rate of $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. The glass transition temperatures (T_g s) were evaluated from the data recorded during heating by identifying the inflection points. Each sample underwent two cycles of heating-cooling. The networks rDA was visible in the first cycle. All the other data were collected from the second cycle.

Size exclusion chromatography (SEC) was conducted using a system (515 Waters) equipped with a refractive index (Waters 2414), a viscosimeter (Wyatt ViscoStar) and light scattering (Wyatt MiniDawnTreos) detectors. Two columns HR 0.5 and HR 3 from Waters were used. THF (Biosolve, GPC grade) was employed as the mobile phase at a flow rate of $1\text{ mL}.\text{min}^{-1}$. The dn/dc value of the different samples was calculated from the response of RI assuming complete sample recovery. PU-F samples were dissolved in THF at a concentration of $1\text{ mg}.\text{mL}^{-1}$, and the injection volume was $100\text{ }\mu\text{L}$.

FT-IR absorption spectra were recorded on a Nicolet Nexus spectrometer ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) using ATR technique.

TGA measurements were performed on a Mettler Toledo TGA / DSC1, STARE 7 System (He , $80\text{ mL}.\text{min}^{-1}$) from 25°C to 600°C at a heating rate of $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

For the swelling measurements, the gels were immersed in DMF for 48 hours at room temperature. Then they were removed from solvent and weighed each 15 minutes to determine the equilibrium swollen gel weight by extrapolation to the initial time. In order to obtain the mass of the dry gel, the samples were dried in a vacuum oven (2.10^{-1} mbar) at 35°C for 24 hours.

3. Syntheses

a. *N*-hydroxymethylmaleimide (HMM) synthesis

The synthesis of *N*-hydroxymethylmaleimide (HMM) was adapted from the protocol described by Tawney et al. [33].

b. *Furan-protected-HMM (p-HMM) synthesis*

1.36g (0.02 mol) of furan and 2.54g (0.02 mol) HMM were mixed in ethyl acetate at 80°C in a flask with a saturated furan-vapor atmosphere. The solution was maintained at 80°C for 24 hours. The white obtained precipitate was filtered under vacuum and washed several times with ethyl acetate. The powder was dried under vacuum for 24 hours at 25°C. The obtained yield was of 77%.

c. *Maleimide-functionalized urethane prepolymers (PU-M) synthesis*

The synthesis of maleimide-functionalized urethane prepolymers was conducted from furan-protected HMM, H₁₂MDI and glycerol. Reactants molar quantities (table 1) were chosen in order to obtain PU-M with maleimide functionality ($F_{\text{maleimide}}$) of 3, 4, 7, which were assigned to be PU-M₃, PU-M₄ and PU-M₇ respectively. The synthesis of PU-M₄ was done as follows. In a double-necked flask fitted with a magnetic stirrer, 3.9g (0.02 mol) of p-HMM was mixed with 0.92g (0.01 mol) of glycerol and 0.08g (3.10^{-4} mol) of triphenyl phosphine in DMF at 85°C. After complete solubilization, 6.55g (0.025 mol) of H₁₂MDI was added and the mixture was maintained under stirring at 85°C for five hours. Then, the final mixture was precipitated in water and dried under vacuum at 35°C.

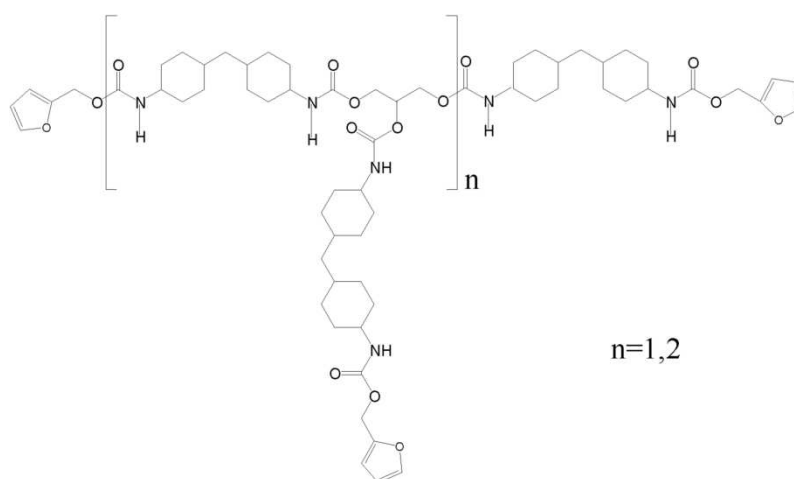
Table 1. Molar ratios of different constituents for PU-M synthesis

Polymer code	H ₁₂ MDI	p-HMM	Glycerol
PU-M ₃	3	3	1
PU-M ₄	5	4	2
PU-M ₇	11	7	5

d. Furan-functionalized urethane prepolymers (PU-F) synthesis

The synthesis of furan-functionalized PU ($F_{\text{furan}} = 3$ and 4) from H₁₂MDI, furfuryl alcohol, glycerol and triphenyl phosphine was done in our laboratory . The arms number of the structure increase with the number of glycerol mole and their size, with the number of ethylene glycol mole.

The characteristics of the PU-F are given in table 2. The structures are depicted on scheme 1.



Scheme 1. Chemical structure of PU-F

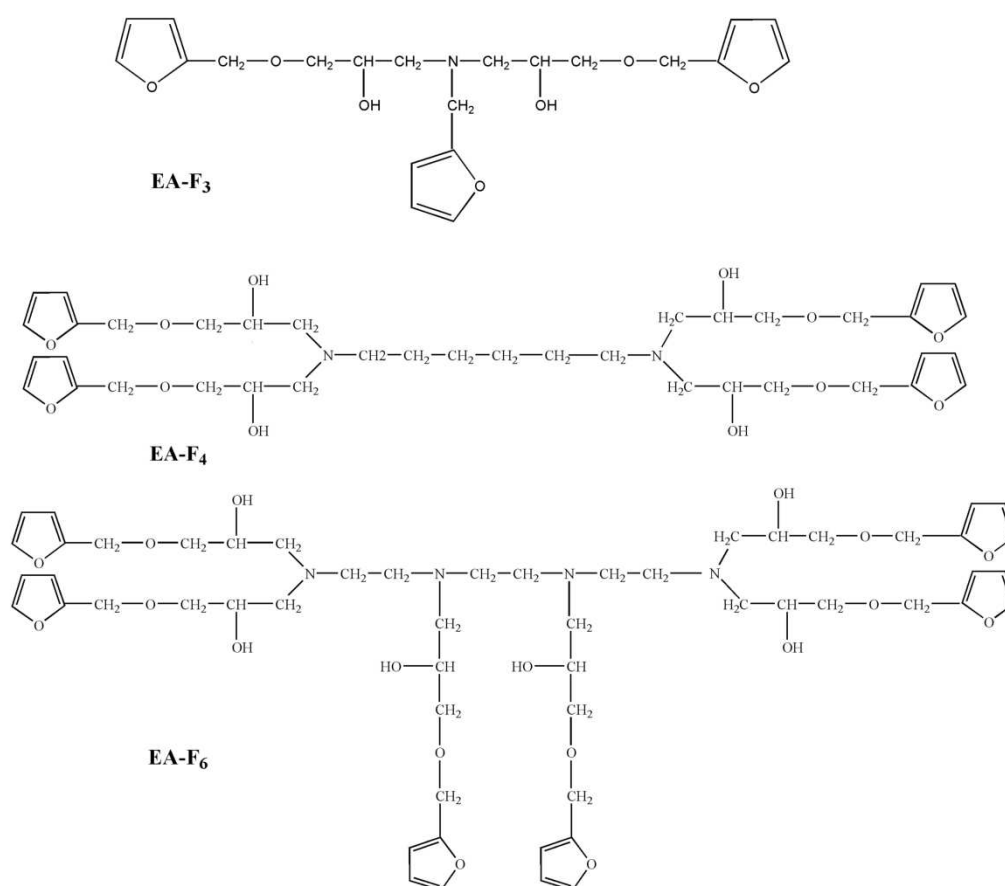
Table 2. Characteristics of the different PU-F

Sample	Mn* g.mol ⁻¹	Mw* g.mol ⁻¹	F _{furan} **	T _g *** °C	T _{TGA} °C At 5% weight loss
PU-F ₃	1900	2700	3	49	200
PU-F ₄	2540	4070	4	47	210

- * determined by SEC
 ** determined by $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3
 ***determined by DSC

e. Furan-based coupling agents (EA-F) synthesis

The furan-based coupling agents (EA-F₃, EA-F₄, EA-F₆) were prepared in our laboratory by the reaction between furfuryl glycidyl ether and various amino compounds (furfuryl amine, 1,6-diamino hexane and triethylene tetramine) in mild condition according to the desired furan functionality, i.e. 3, 4 and 6 respectively . The structures are given in scheme 2 and the functionality and DSC results are given in table 3.



Scheme 2. Chemical structures of EA-F₃, EA-F₄ and EA-F₆

Table 3. Characteristics of the different EA-F

Sample	Mn*	F _{furan} *	Tg**	T _{TGA}
	g.mol ⁻¹		°C	°C
				At 5% weight loss
EA-F ₃	405	3	-38	260
EA-F ₄	740	4	-33	330
EA-F ₆	1070	6	-13	310

* determined by ¹H-NMR in CDCl₃

**determined by DSC

f. Networks formation

All adducts were synthesized from stoichiometric amounts of the furan functional groups of the diene compound (PU-F or EA-F) and PU-M dienophile. The two constituents (diene and dienophile) were mixed in a double-necked flask in DMF under nitrogen atmosphere and at 110°C for 1h. Then, the temperature was decreased to 90°C and the mixture was set at this temperature for 1h. Finally, the system was maintained at 70°C for 24h before slowly cooling to room temperature. Swollen gels were obtained for cross-linked structures. Then the gel was dried under vacuum at 35°C for 24 hours.

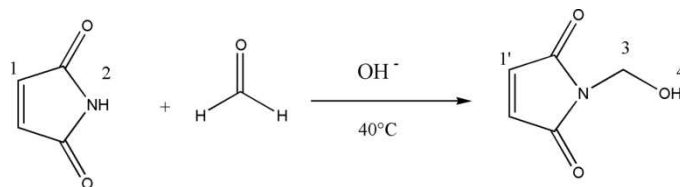
III. RESULTS AND DISCUSSION

1. Maleimide-based urethanes prepolymers (PU-M) synthesis

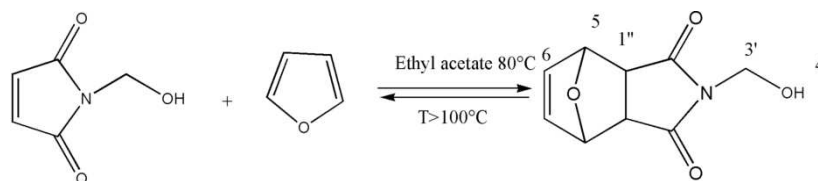
The PU-M dienophiles were synthesized from glycerol, H₁₂MDI and HMM. As maleimide function can react by double bond polymerization [34], it had to be protected before its use in the further DA networks synthesis. So, an adduct between HMM and furan was synthesized by Diels-Alder reaction to give the furan-protected-HMM (p-HMM), which will be used for the PU-M synthesis. The furan functions will be removed during the network formation releasing the maleimide groups.

a. Furan-protected-HMM (p-HMM) synthesis

Schemes 3 and 4 depict the synthesis reactions of HMM and p-HMM.



Scheme 3. HMM formation reaction



Scheme 4. p-HMM formation reaction

The obtained HMM and p-HMM were firstly characterized by ¹H-NMR (Figure 1) to verify the purity of products. The different peaks relative to each protons group were identified. In the HMM spectrum, the disappearance of maleimide NH proton at 11 ppm and the appearance of -CH₂- and -OH protons at 4.8 and 6.2 ppm respectively proved the efficiency of the reaction and ensured that the obtained HMM was 100% pure. For the p-HMM, the appearance of peaks related to reaction with furan at 5.2 and 6.8 ppm showed that the reaction was successful. Only exo form of adduct was obtained as the reaction was conducted at relatively high temperature [35].

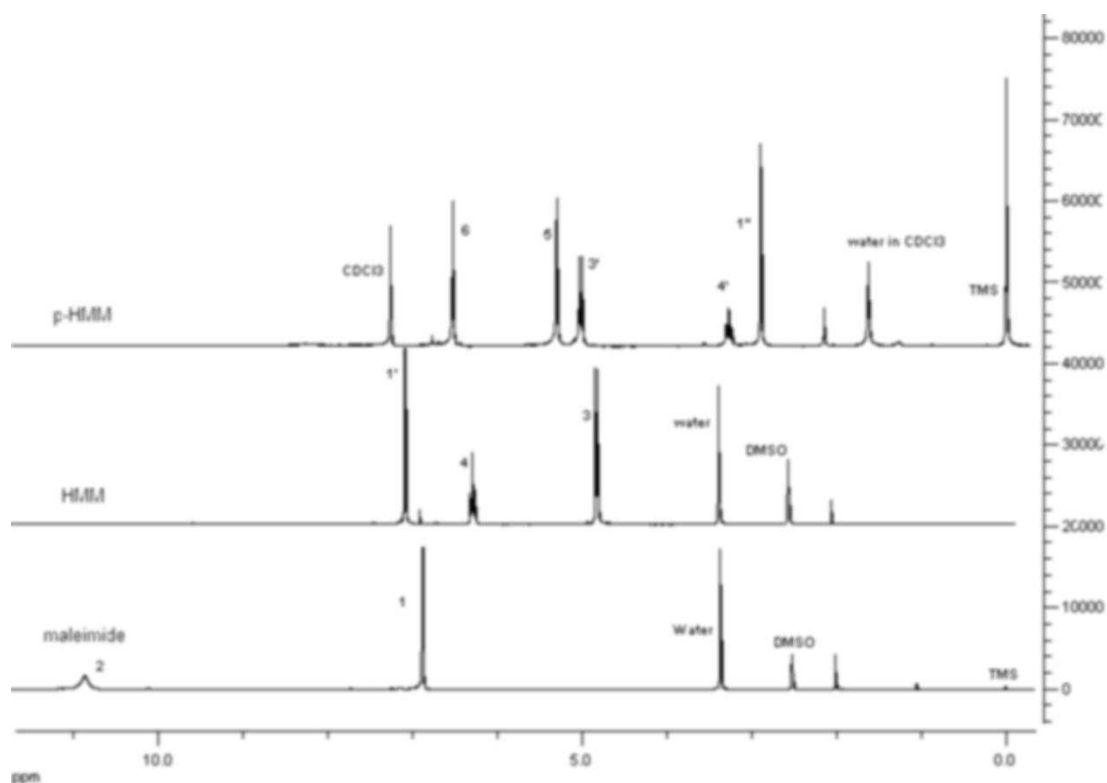


Figure 1. ^1H -NMR of maleimide, HMM (in DMSO) and p-HMM (in CDCl_3)

FT-IR studies proved that reaction of HMM with furan was achieved by the disappearance of the absorption bands relative to the $\text{C}=\text{C}$ double bond.

The DSC was used to determine the melting temperatures of maleimide and HMM and also rDA temperature of p-HMM. As seen in figure 2, the melting temperature increases from 90°C in maleimide to 100°C in HMM and to about 145°C in p-HMM, meaning that furan protection quenches the maleimide $\text{C}=\text{C}$ double bond and even allows the increasing of the maleimide thermal stability. For p-HMM, the rDA reaction was associated with the melting. Two peaks are seen in the p-HMM thermogram, probably due to the multiple melting points in maleimide.

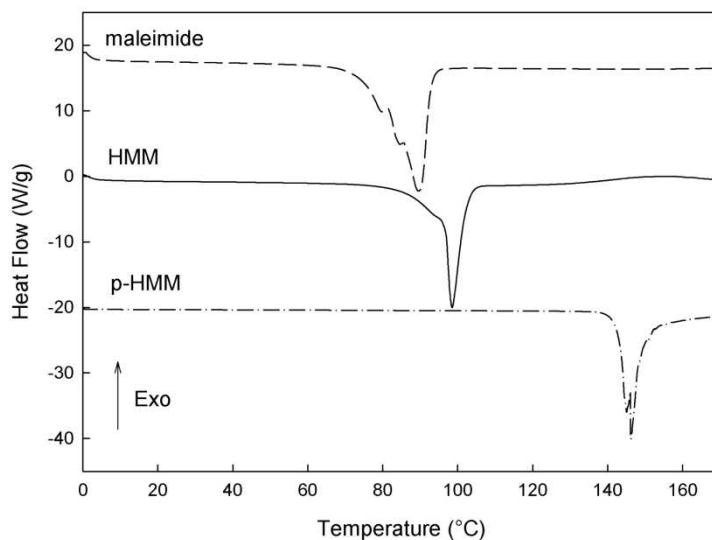
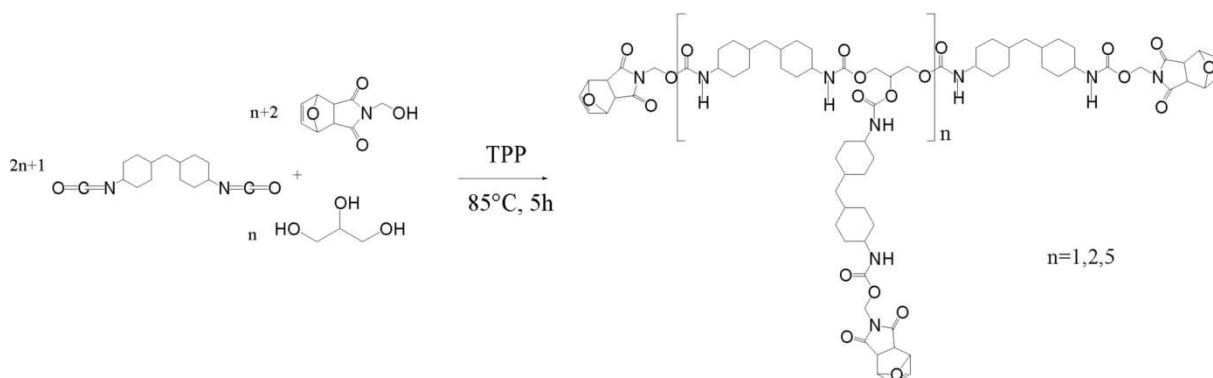


Figure 2. DSC curves of maleimide, HMM and p-HMM; (heating rate: $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)

b. PU-M synthesis

Three maleimide-functionalized urethane prepolymers were obtained by the polyaddition reaction between the diisocyanate H_{12}MDI and the two hydroxyl compounds p-HMM and glycerol. Scheme 5 depicts the formation reaction of the ideal expected structure of PU-M₃ ($n=1$), PU-M₄ ($n=2$), PU-M₇ ($n=5$).



Scheme 5. General scheme of PU-M synthesis

The chemical structure of PU-M was characterized by $^1\text{H-NMR}$. As an example, figure 3 depicts the $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PU-M₄. The structure of PU-M₄ can be clearly identified by

the presence of different characteristic peaks. The average maleimide functionalities $F_{\text{maleimide}}$ (table 4) of the PU-M have been determined by $^1\text{H-NMR}$, from the ratio of the area per proton of $\text{H}_{8'}$, $\text{H}_{6'}$, and H_{10} protons' peaks. For example, for PU-M₄, the ratio of the areas for the peaks mentioned above (1.28/1/0.5) is in agreement with the ratio of reactants employed (5/4/2), giving the average functionality of 4. The average corresponding molar masses are regrouped in table 4.

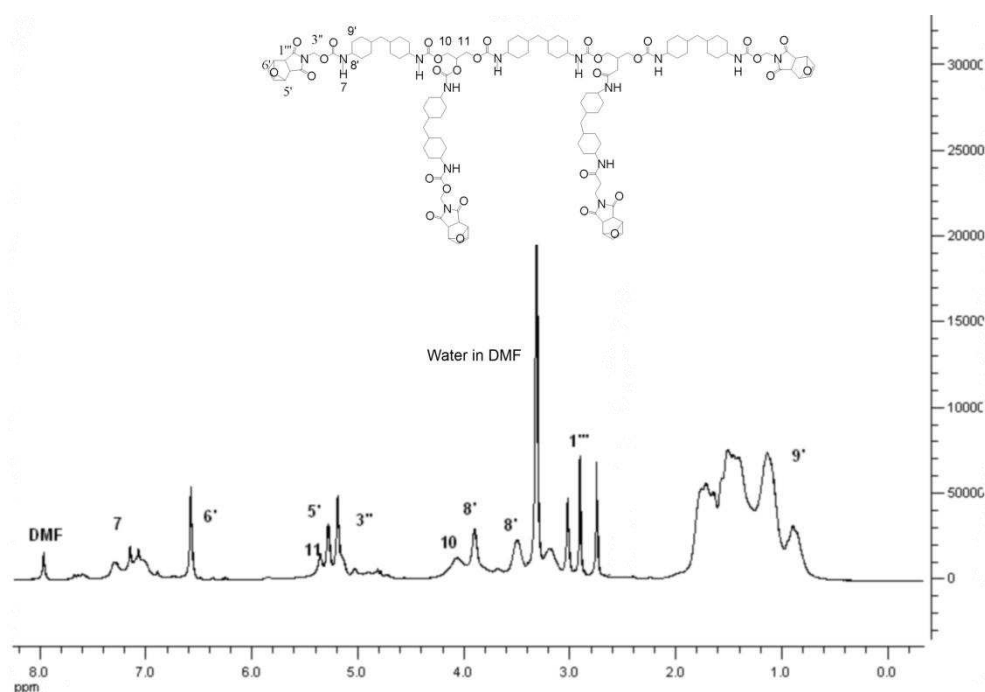


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PU-M₄

Table 4. Characteristics of the different PU-M

Sample	$F_{\text{maleimide}}$	$M_n (\text{g.mol}^{-1})^*$	$T_g (^\circ\text{C})$	$T_{\text{rDA}} (^\circ\text{C})^{**}$
PU-M ₃	3	1259	62	138
PU-M ₄	4	2125	63	145
PU-M ₇	7	4231	86	141

* Determined by $^1\text{H-NMR}$

** Peak top temperature at the first heating scan

FT-IR spectra of both p-HMM, glycerol, H₁₂MDI and PU-M₄ are depicted in figure 4 and the wavenumbers of the characteristic bands are regrouped in table 5. The achievement of the reaction was proved by the disappearance in the PU-M₄ spectrum of the bands at 3400 cm⁻¹ and 2273 cm⁻¹ relative to the O-H bond and to the N=C=O isocyanate bond respectively.

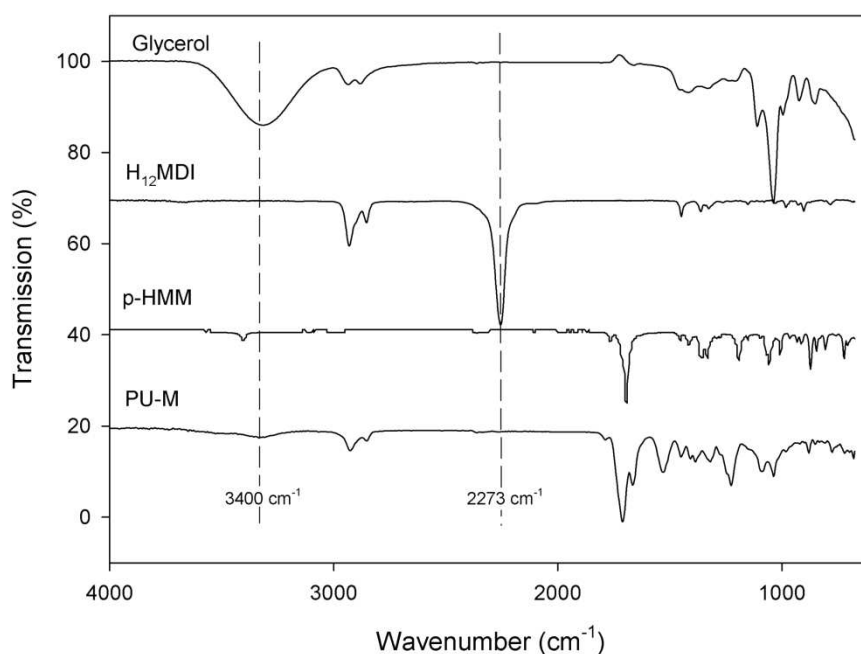


Figure 4. FT-IR curves of the different reactants (glycerol, H₁₂MDI and p-HMM) and of PU-M₄

Table 5. Characteristic IR bands of both reactants and final product

Product	Chemical group	Wavenumber (cm ⁻¹)
Glycerol	O-H	3316
	C-H	2936
	C-O (primary alcohol)	1039
	C-O (secondary alcohol)	1115
H ₁₂ MDI	C-H	2929
	N=C=O	2273
	C-H	982
p-HMM	O-H	3395
	C=O	1685
	C-O	1191

	C-O (primary alcohol)	1061
	CH ₂	757
PU-M	N-H	3331
	C-H	2926
	C=O (urethane+adduct)	1707
	<u>H-N</u> -C=O	1527
	C-O	1448
	C-N	1387
	C-O-C	1096

TGA measurements showed a similar behaviour of the different PU-M. The thermal degradation of all oligomers occurs in several steps that begin at the same temperatures. The evolution of the weight loss versus temperature for PU-M₄ is depicted in figure 5. In the first step, in 100-250°C ranging temperatures, the weight loss is about 10%. This weight loss corresponds to the furan volatilization (11% weight loss calculated for PU-M₄) which occurs when the rDA begins. The temperature at the maximal rDA rate is of 143°C. The maximal weight loss rate is observed at approximately the same temperature for the other oligomers i.e. 141°C for PU-M₃ and 137°C for PU-M₇. A second stage of the degradation is observed at about 230°C and is probably due to the break of the urethane bond. Then, a third stage of degradation begins near 380°C and leads to the almost total degradation of the polymer when the temperature reaches 500°C.

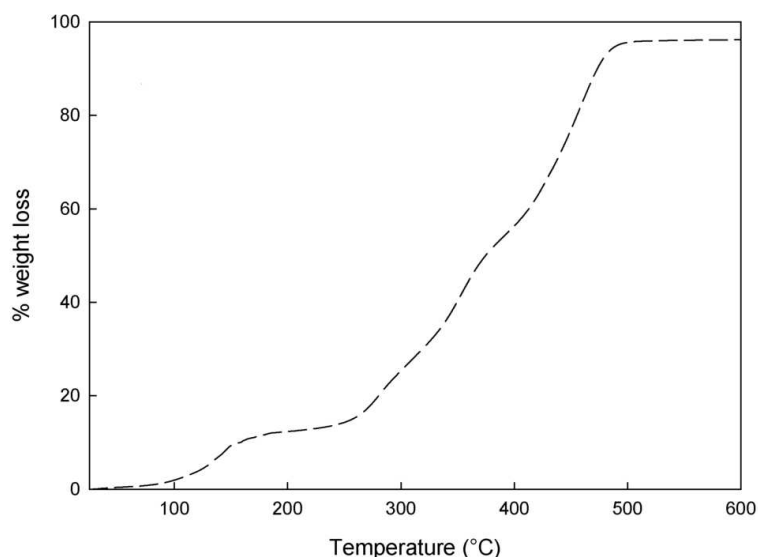


Figure 5. TGA curve of PU-M₄ (heating rate: 10 °C.min⁻¹)

The DSC curves obtained in the first heating cycle of the different polyurethanes were plotted in the figure 6. All of them are characterized by a glass transition and by an endothermic phenomenon. In the second heating cycle, which is not presented here, only glass transition is observed. The different corresponding thermal data are given in table 4.

An increase of the T_g was observed when the average maleimide functionality increased. This can be explained by the increase of the molar mass and also by the multiplication of the hard segments on the PU-M. In addition to the glass transition, an endothermic broad peak was seen at temperature about 141±4°C. As no crystallization peak was observed during cooling after the first heating scan and as this peak wasn't present in the second heating cycle, it could be attributed to the deprotection of maleimide moieties with the furan removal via the rDA reaction. The temperatures of these phenomena correspond perfectly to those observed in TGA.

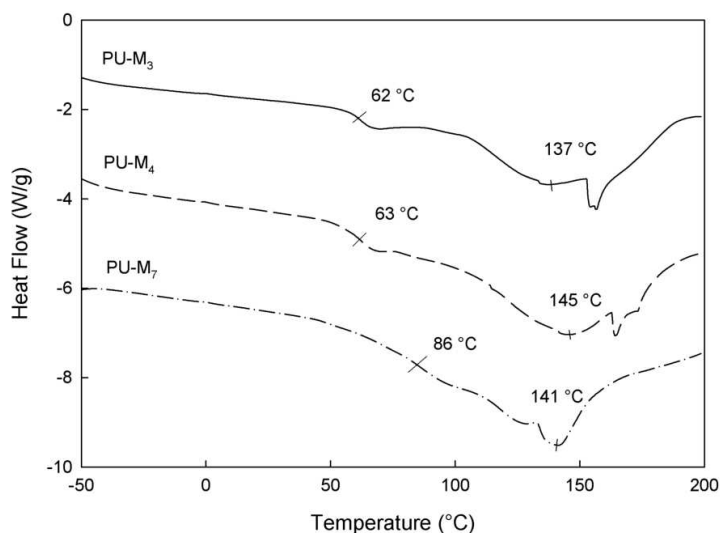


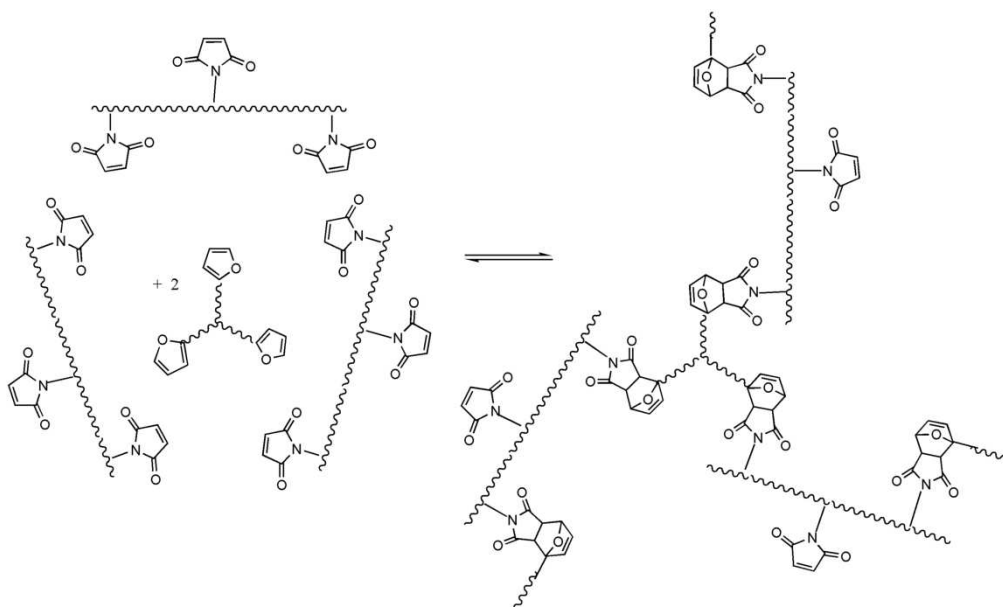
Figure 6. DSC curves of the different PU-M. (First heating cycle, heating rate: 10°C.min⁻¹)

2. Syntheses of cross-linked polymers

Two different polyurethane networks have been built: maleimide-functionalized PU with furan-based coupling agents EA-F (PU-M/EA-F) and maleimide-functionalized PU with furan functionalized PU (PU-M/PU-F). The polyurethane networks were obtained by Diels-Alder reaction between the maleimide groups present in the prepolymers PU-M and the furyl groups present in the coupling agent EA-F (scheme 6) or in the prepolymer PU-F (scheme 7) and using stoichiometric quantities of the furyl and imide functions. As a first step, solubility tests in DMSO were conducted at room and at higher temperature to highlight the cross-linked form of the blends and their thermal reversibility. Then, swelling analyses were used to evaluate the cross-linking degree of the networks.

a. Synthesis of PU-M/EA-F blends

Nine PU-M/EA-F networks were synthesized between the different PU-M and EA-F according to their functionality. The scheme of the reaction between PU-M and EA-F₃ is presented in scheme 6.



Scheme 6. Network formation reaction between PU-M and EA-F₃

i. Solubility tests

Solubility tests were conducted in DMSO at room temperature and at 160°C. The sample PU-M₃ cross-linked with EA-F₃ is given as an example (figure 7). PU-M₃, before cross-linking, was soluble in DMSO at room temperature. After cross-linking, when the sample was immersed in DMSO, it swelled. At 160°C, the network became soluble as a result of the de-cross-linking at this temperature. The solubility data of all the experiments are regrouped in table 6. For the different networks the reversibility was obtained. It can be seen that the time necessary to obtain the complete solubilization of adducts at 160°C depends on the maleimide and on the furan functionalities. For a constant maleimide functionality, higher the furan functionality is, slower the solubilization is. In the same way, for a constant furan functionality, higher the maleimide functionality is, slower the solubilization is. These observations can be easily correlated to the cross-linking density of the networks as the required time to completely solubilization is expected to increase with the increase of the cross-linking density.

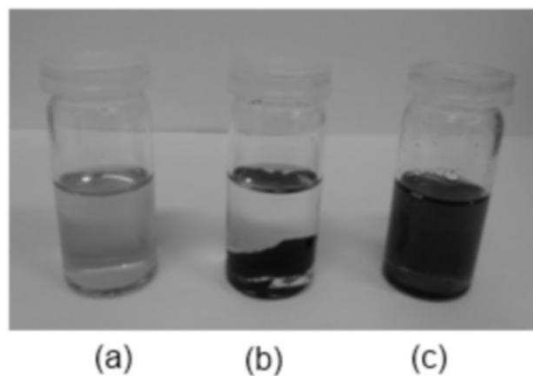


Figure 7. Solubility tests in DMSO: (a) PU-M₃ at room temperature (completely soluble), (b) PU-M₃ cross-linked with EA-F₃ at room temperature (swollen gel), (c) sample (b) at 160°C (soluble)

ii. Swelling tests

The swelling degree G is calculated according to the following equation:

$$G = \frac{\frac{M_s - M_f}{\rho_{\text{solvent}}} + \frac{M_f}{\rho_{\text{polymer}}}}{\frac{M_f}{\rho_{\text{polymer}}}}$$

Where, M_s and M_f are the weight of the swollen network, before and after drying respectively.

ρ_{solvent} and ρ_{polymer} are the density of the solvent and of the polymer respectively 944 kg.m^{-3} and 1080 kg.m^{-3} .

Swelling degree, which reflects the cross-linking density (an increase of the swelling degree shows a decrease of the cross-linking density) was calculated for all adducts (table 6) after swelling in DMF. As it can be observed, an increase of the average maleimide functionality leads to a decrease of the swelling. Also, the swelling decreases if the average furan functionality increases. Then, as it was expected, increasing the functionality of the diene and of the dienophile leads to denser networks and then shows that the networks density can be modulated by varying the diene and/or dienophile functionality.

Table 6. Solubility and swelling data of the different PU-M/EA-F networks

Sample	Solubility at 25°C	Insoluble rate (%)	Solubilization time at 160°C*(min)	Swelling degree G
PU-M ₃ /EA-F ₃	Partially insoluble	53.6	2	29
PU-M ₄ /EA-F ₃	Partially insoluble	57.0	5	16
PU-M ₇ /EA-F ₃	Partially insoluble	89.1	10	6
PU-M ₃ /EA-F ₄	Partially insoluble	58.7	2	26
PU-M ₄ /EA-F ₄	Partially insoluble	85.3	7	11
PU-M ₇ /EA-F ₄	Partially insoluble	72.5	20	6
PU-M ₃ /EA-F ₆	Partially insoluble	86.1	7	7
PU-M ₄ /EA-F ₆	Partially insoluble	94.0	15	6
PU-M ₇ /EA-F ₆	Partially insoluble	82.8	30	5

*Necessary time to complete solubilization

Figure 8 depicts the evolution of the swelling degree G with the average maleimide functionality. It can be seen that when the maleimide functionality increases, the G values of the different adducts PU-M/EA-F tend to be similar. For example, for the adducts synthesized with a maleimide functionality of 7 (PU-M₇/EA-F), the swelling degrees are close to each other whatever the used furan functionality. This value seems to be a threshold one from which the increase of the furan functionality would have low influence on the cross-linking degree. This behaviour can be explained by the steric hindrance enhanced with higher functionalities.

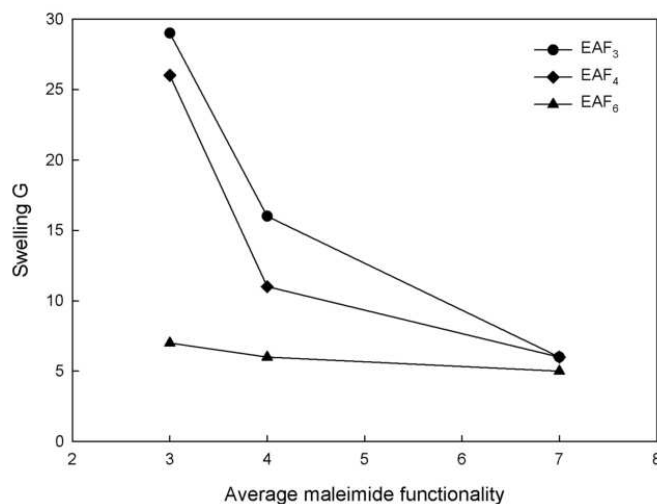


Figure 8. Evolution of the swelling degree of PU-M/EA-F with the average maleimide functionality

iii. Thermal behaviour

Thermal properties of adducts have been performed by TGA. As an example, figure 9 depicts the comparison of the weight loss percent versus temperature of PU-M₇/EA-F₃, PU-M₇ and EA-F₃. The thermal degradation of the adduct occurs in three steps. The first stage at a 100-250 °C temperature range corresponds to a weight loss of almost 20%. At these temperatures, rDA is expected to occur and the weight loss can be attributed to the degradation of reactants PU-M₇ and EA-F₃. However, EA-F₃ is stable until 200 °C, and then the weight loss is essentially due to PU-M₇ degradation. The second step, which begins at 240°C, can be due to the break of the urethane bond. The last stage is between 400 and 480 °C and leads to a 5 wt % residue.

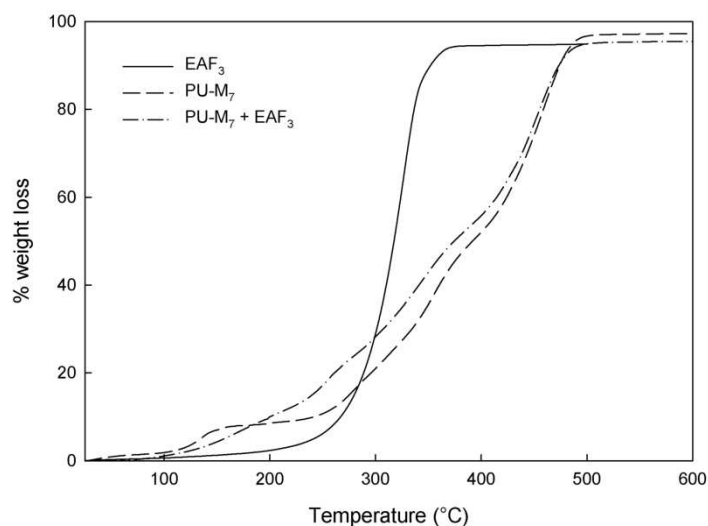


Figure 9. TGA curves of PU-M₇/EA-F₃, PU-M₇ and EA-F₃ (heating rate: 10 °C.min⁻¹)

The thermo-reversibility of the networks could be highlighted by DSC. The shape of all obtained curves (fig.10) was similar to that shown in figure 6 and is characterized by a glass transition and by an endothermic phenomenon. Only one glass transition is observed proving that DA has occurred. The observed endothermic peak has significant ΔH values varying from 30 to 70 J.g⁻¹. This peak can be assimilated to the retro-Diels-Alder (rDA) reaction. The temperature of the glass transition T_g , and the temperature at the maximum of the peak T_{rDA} given by DSC are regrouped in table 7. Compared to T_g values of PU-M and EA-F, it can be noticed that obtained T_g values are comprised between those of PU-M and EA-F, EA-F having very low T_g .

Concerning the rDA temperature (T_{rDA}), it increases with the increase of both average furan functionality and average maleimide functionality. Indeed, the T_{rDA} is 135°C for PU-M₃ cross-linked with EA-F₃ and it becomes 148°C when EA-F₆ is used. Also, higher rDA temperatures were obtained with PU-M₇.

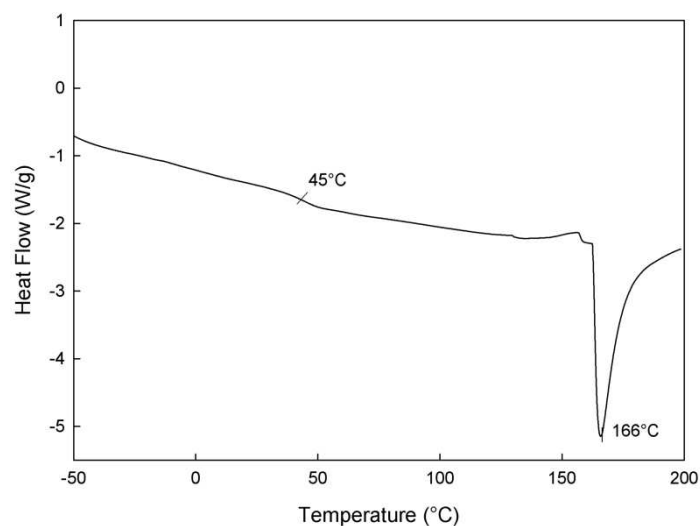


Figure 10. DSC curve of PU-M₇ cross-linked with EA-F₆ (First heating cycle, heating rate: 10°C.min⁻¹)

Table 7. Thermal characteristics of the different PU-M/EA-F blends

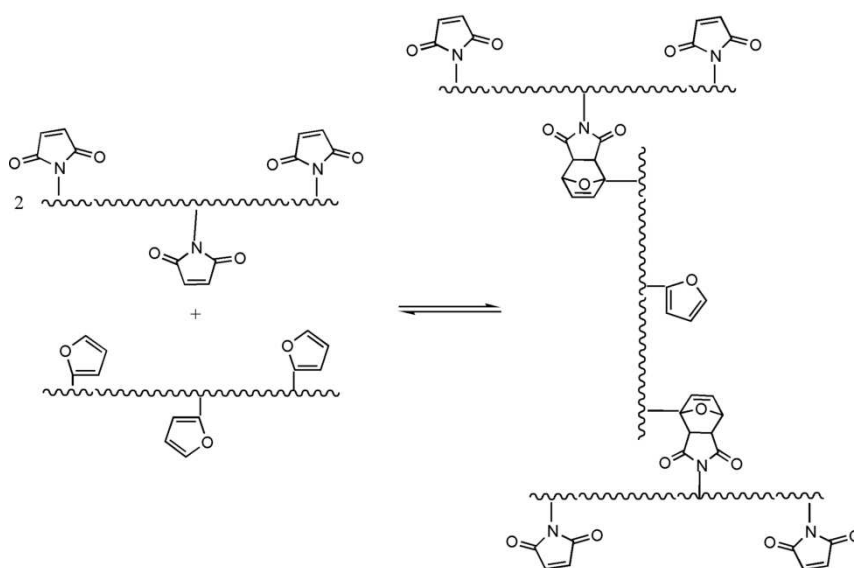
Sample	T _g (°C)	T _{rDA} *(°C)
PU-M ₃ /EA-F ₃	47	135
PU-M ₄ /EA-F ₃	44	145
PU-M ₇ /EA-F ₃	47	152
PU-M ₃ /EA-F ₄	47	132
PU-M ₄ /EA-F ₄	50	148
PU-M ₇ /EA-F ₄	45	160
PU-M ₃ /EA-F ₆	42	148
PU-M ₄ /EA-F ₆	51	155
PU-M ₇ /EA-F ₆	45	166

Further solubility tests at 160°C on networks that underwent a second heating-cooling cycle showed that networks were insoluble and then were chemically cross-linked. This cross-linking can be due to the maleimide polymerization and/or to the urethane degradation. So, the obtained networks are reversible but only for one time. In others studies, DA-adducts obtained from the same PU-F and free-urethane bonds bis and tris-maleimide linkers showed that networks exhibited six reversibility cycles before presenting cross-linking. More, we have

studied the effect of the urethane “concentration” on the thermal reversibility on PCL DA networks and proved that the number of reversibility cycles without degrading or cross-linking the materials decreased with the urethane “concentration” increase.

b. Synthesis of PU-M/PU-F blends

Scheme 7 illustrates the general scheme of the reaction.



Scheme 7. Network formation reaction between a PU-M and a PU-F

i. Solubility and swelling tests

Solubility tests were conducted in the same conditions as the previous PU-M/EA-F networks. For systems with the lower functionalities PU-M₃ and for PU-M₄/PU-F₃, no network has been obtained under the used conditions. Indeed, even at room temperature, the products were soluble. However, for the higher functionalities, networks were formed. A swelling in DMSO was observed at 25°C and a complete solubilization was obtained after heating at 160°C (Figure 11), confirming that DA and rDA occurred. Indeed, the necessary time (table 8) to solubilize the networks is higher for PU-M/PU-F blends than PU-M/EA-F blends.

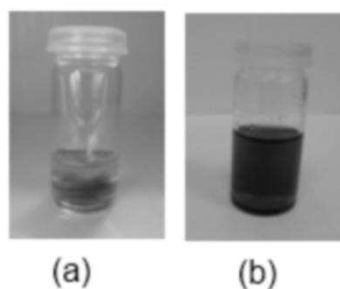


Figure 11. Solubility tests of PU-M₇ cross-linked with PU-F₃: (a) swollen network in DMSO, (b) sample (a) heated to 160°C (soluble)

Table 8. Solubility and swelling data of the different networks

Sample	Solubility at 25°C	Insoluble rate (%)	Solubilization time at 160°C*(min)	Swelling degree G
PU-M ₃ / PU-F ₃	Soluble	0	-	-
PU-M ₃ /PU-F ₄	Soluble	0	-	-
PU-M ₄ / PU-F ₃	Soluble	0	-	-
PU-M ₄ / PU-F ₄	Partially insoluble	59.3	10	19
PU-M ₇ / PU-F ₃	Partially insoluble	56.1	10	23
PU-M ₇ / PU-F ₄	Partially insoluble	62.0	30	16

*Necessary time to complete solubilization

The data collected from the swelling measurements are regrouped in table 8. As expected, it can be observed that the swelling degree G decreases with the increase of the diene and dienophile functionality. It is noticed too that G values are higher than those obtained with the same average furan functionality in EA-F. Such result could be explained by the higher chain length between different furan functions in PU-F than in EA-F. Moreover, as some formulations didn't allow forming adduct and as the insoluble rates for the formed networks are globally lower than those of PU-M/EA-F networks, it can be concluded that the obtaining of networks with PU-F was more difficult.

ii. Thermal behaviour

DSC analyses showed a similar thermal behavior for the three adducts. The thermogram of the formed PU-M₇/ PU-F₃ network (figure 12) exhibits two thermal phenomena. As in PU-M/EA-F networks, only one glass transition is observed and even an endothermic peak. As the prepolymers PU-M and PU-F are amorphous compounds, the endothermic peak is attributed to the de-cross-linking by rDA. The different data obtained by DSC are regrouped in table 9. Adducts T_g values are lower than those of the PU-F (table 2) and PU-M (table 4), that could be explained by an important chain extension in PU-M/ PU-F network. The T_{rDA} depends on the functionality of the polymers and increases with the increase of the average furan and maleimide functionalities. It can be also noticed that the de-cross-linking temperatures are higher in this case than those obtained for PU-M/EA-F blends. Considering the probable existence of a physical network due to urethane hydrogen bond between the N-H group and the C=O group of maleimide and of urethane bonds, it must be noted that a two-level network should be obtained, a covalent network combined with a supramolecular one, the last should be more influent in the PU-M/PU-F networks where urethane bonds are more concentrated than in PU-M/EA-F blends. Then, higher de-cross-linking temperatures (measured at the top peak) were expected in the double PU-M/PU-F network [13].

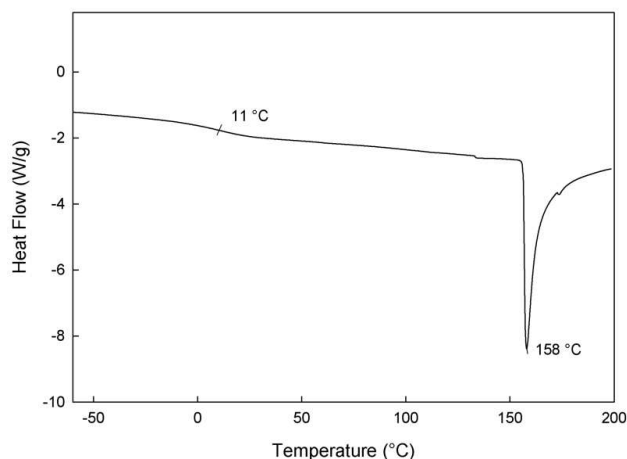


Figure 12. DSC curve of PU-M₇ cross-linked with PU-F₃ (First heating cycle, heating rate: 10°C.min⁻¹)

Table 9. Thermal characteristics of the different PU-M/PU-F blends

Sample	T _g (°C)	T _{rDA} *(°C)
PU-M ₄ /PU-F ₄	16	155
PU-M ₇ /PU-F ₃	11	158
PU-M ₇ /PU-F ₄	12	175

* peak top temperature

The low T_g values and the high G values (table 8) seem to conclude that looser networks were formed with PU-F with a predominant chain extension.

IV. CONCLUSION

High functional maleimide-urethane-based prepolymers for the elaboration of dense Diels-Alder networks were synthesized. The thermo-reversible polyurethane networks obtained by Diels-Alder reaction between the maleimide-functionalized prepolymer with either furan-functionalized epoxy or furan-functionalized polyurethane were hard (high T_g) and dense (low swelling) in the first case and soft (low T_g) and loose (high swelling) in the last case. The reversibility of the materials was highlighted by solubility tests and DSC. The density of

cross-linking was strongly influenced by both average furan and maleimide functionalities. For PU-M/EA-F networks, at high maleimide (or furan) functionality, the network density seems to reach a limit value whatever the furan (or maleimide) functionality. Networks from PU-M and PU-F were obtained with only higher functionalities. However, the more important concentration of hydrogen bonds in the PU-M/PU-F networks allowed the obtaining of higher de-cross-linking temperatures. Then, depending on the chosen diene, thermo-responsive networks with various T_g , T_{rDA} temperatures and cross-linking densities could be successfully obtained from high functional maleimide-PU.

V. REFERENCES

1. Krol, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science* 2007, 52, 915-1015.
2. Chattopadhyay, D. K.; Raju, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science* 2007, 32, 352-418.
3. Jaudouin, O.; Robin, J.-J.; Lopez-Cuesta, J.-M.; Perrin, D.; Imbert, C. Ionomer-based polyurethanes: a comparative study of properties and applications. *Polymer International* 2012, 61, 495-510.
4. Ding, M.; Li, J.; Tan, H.; Fu, Q. Self-assembly of biodegradable polyurethanes for controlled delivery applications. *Soft Matter* 2012, 8, 5414.
5. Lemos, V. A.; Santos, M. S.; Santos, E. S.; Santos, M. J. S.; dos Santos, W. N. L.; Souza, A. S.; de Jesus, D. S.; das Virgens, C. F.; Carvalho, M. S.; Oleszczuk, N.; Vale, M. G. R.;

- Welz, B.; Ferreira, S. L. C. Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration — A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2007, 62, 4-12.
6. Hu, J.; Zhu, Y.; Huang, H.; Lu, J. Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications. *Progress in Polymer Science* 2012.
7. Khudyakov, I. V.; Zopf, D. R.; Turro, N. J. Polyurethane Nanocomposites. *Designed Monomers & Polymers* 2009, 12, 279-290.
8. G. Behrendt; Naber, B. W. the chemical recycling of polyurethanes (review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 2009, 44, 3-23.
9. Ling, J.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Photo-stimulated self-healing polyurethane containing dihydroxyl coumarin derivatives. *Polymer* 2012, 53, 2691-2698.
10. Laita, H.; Boufi, S.; Gandini, A. The application of the Diels-Alder reaction to polymers bearing furan moieties. 1. Reactions with maleimides. *European Polymer Journal* 1997, 33, 1203-1211.
11. Oku, T.; Furusho, Y.; Takata, T. A Concept for Recyclable Cross-Linked Polymers: Topologically Networked Polyrotaxane Capable of Undergoing Reversible Assembly and Disassembly. *Angewandte Chemie International Edition* 2004, 43, 966-969.
12. Ishida, K.; Yoshie, N. Two-Way Conversion between Hard and Soft Properties of Semicrystalline Cross-Linked Polymer. *Macromolecules* 2008, 41, 4753-4757.
13. Ishida, K.; Weibel, V.; Yoshie, N. Substituent effect on structure and physical properties of semicrystalline Diels-Alder network polymers. *Polymer* 2011, 52, 2877-2882.

14. Raquez, J.-M.; Vanderstappen, S.; Meyer, F.; Verge, P.; Alexandre, M.; Thomassin, J.-M.; Jérôme, C.; Dubois, P. Design of Cross-Linked Semicrystalline Poly(ϵ -caprolactone)-Based Networks with One-Way and Two-Way Shape-Memory Properties through Diels-Alder Reactions. *Chemistry - A European Journal* 2011, 17, 10135-10143.
15. Oya, N.; Saitoh, S.; Furuhashi, Y.; Yoshie, N. Mechanical property tuning of semicrystalline network polymers by controlling rates of crystallization and crosslinking. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2012, 50, 1926-1932.
16. Gaina, V.; Ursache, O.; Gaina, C.; Buruiana, E. Novel Thermally-Reversible Epoxy-Urethane Networks. *Designed Monomers & Polymers* 2012, 15, 63-73.
17. Altintas, O.; Hizal, G.; Tunca, U. Synthesis of an ABCD 4-Miktoarm Star Quaterpolymer Through a Diels–Alder Click Reaction. *Designed Monomers & Polymers* 2009, 12, 83-98.
18. Gaina, V.; Gaina, C. AB monomers: II, synthesis and polymerization of AB monomers containing citracon- or maleimide and allylphenyl groups. *Designed Monomers & Polymers* 2007, 10, 91-104.
19. Bergman, S. D.; Wudl, F. Mendable polymers. *Journal of Materials Chemistry* 2008, 18, 41.
20. Gandini, A. The application of the Diels-Alder reaction to polymer syntheses based on furan/maleimide reversible couplings. *Polímeros* 2005, 15, 95-101.
21. Syrett, J. A.; Becer, C. R.; Haddleton, D. M. Self-healing and self-mendable polymers. *Polymer Chemistry* 2010, 1, 978.

22. Kempe, K.; Krieg, A.; Becer, C. R.; Schubert, U. S. « Clicking » on/with polymers: a rapidly expanding field for the straightforward preparation of novel macromolecular architectures. *Chemical Society Reviews* 2012, 41, 176.
23. Murphy, E. B.; Wudl, F. The world of smart healable materials. *Progress in Polymer Science* 2010, 35, 223-251.
24. Guimard, N. K.; Oehlenschlaeger, K. K.; Zhou, J.; Hilf, S.; Schmidt, F. G.; Barner-Kowollik, C. Current Trends in the Field of Self-Healing Materials. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2012, 213, 131-143.
25. Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Adzima, B. J.; Bowman, C. N. Covalent Adaptable Networks (CANs): A Unique Paradigm in Cross-Linked Polymers. *Macromolecules* 2010, 43, 2643-2653.
26. Sanyal, A. Diels-Alder Cycloaddition-Cycloreversion: A Powerful Combo in Materials Design. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2010, 211, 1417-1425.
27. Hizal, G.; Tunca, U.; Sanyal, A. Discrete macromolecular constructs via the Diels-Alder « Click » reaction. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2011, 49(19), 4103-4120
28. Gandini, A. The furan/maleimide Diels–Alder reaction: A versatile click–unclick tool in macromolecular synthesis. *Progress in Polymer Science* 2012.
29. Hall, D. J.; Van Den Berghe, H. M.; Dove, A. P. Synthesis and post-polymerization modification of maleimide-containing polymers by ‘thiol-ene’ click and Diels-Alder chemistries. *Polymer International* 2011, 60, 1149-1157.

30. Loy, D. A.; Wheeler, D. R.; McElhanon, J. R.; Saunders, R. S. Method of Making Thermally Removable Polyurethanes 2002.
31. Gaina, V.; Gaina, C. Synthesis and characterization of poly(ester-urethane-imide)s by Diels–Alder polyaddition. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2002, 41, 523-540.
32. Gaina, C.; Ursache, O.; Gaina, V. Re-Mendable Polyurethanes. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2011, 50, 712-718.
33. Tawney, P. O.; Snyder, R. H.; Conger, R. P.; Leibbrand, K. A.; Stiteler, C. H.; Williams, A. R. The Chemistry of Maleimide and Its Derivatives. II. Maleimide and N-Methylolmaleimide. *The Journal of Organic Chemistry* 1961, 26, 15-21.
34. Hopewell, J. L.; Hill, D. J. .; Pomery, P. J. Electron spin resonance study of the homopolymerization of aromatic bismaleimides. *Polymer* 1998, 39, 5601-5607.
35. Jegat, C.; Mignard, N. Effect of the polymer matrix on the thermal behaviour of a furan-maleimide type adduct in the molten state. *Polymer Bulletin* 2008, 60, 799-808.

CHAPITRE 5 : COMPATIBILISATION DE MÉLANGE DE POLYMÈRES PAR DIELS-ALDER

RÉSUMÉ

Des réseaux interpénétrés thermoréversibles PMMA/PU ont été obtenus par réaction de Diels-Alder (DA) entre un polyméthacrylate de méthyle fonctionnalisé furanne, un polyuréthane fonctionnalisé furanne et un agent de couplage à base de maléimide. Tout d'abord, les homoréseaux ont été synthétisés et caractérisés. Les réseaux de polyuréthane ont été réversibles pour seulement une fois. Les mélanges PMMA/PU non réactifs ne sont pas miscibles comme le montre la présence de deux Tg correspondant aux deux phases. Par contre, en raison de la présence d'une interaction supramoléculaire, aucune séparation de phase n'a été observée dans le cas de réseaux PMMA/PU réticulés simultanément. Le comportement thermique les températures de rétro-Diels-Alder des IPN ont été étudiés par DSC, essais de solubilité (à froid et à chaud) et de rhéologie. Les essais de gonflement ont permis d'évaluer de la densité de réseaux.

Facile Elaboration of Polymethylmethacrylate / Polyurethane Interpenetrating Networks Using Diels-Alder reactions

Nidhal OKHAY, Nathalie MIGNARD, Mohamed TAHA, Corinne JEGAT

a-Université de Lyon, F-42023, Saint-Etienne, France

b-CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-42023, Saint-Etienne, France

c-Université de Saint-Etienne, Jean Monnet, F-42023, Saint-Etienne, France

ABSTRACT:

Thermo-reversible PMMA/PU interpenetrating polymer networks were successfully prepared by Diels-Alder (DA) reaction using a furan-functionalized polymethyl methacrylate, furan-functionalized polyurethane and a maleimide-based coupling agent. First, homo-networks were synthesized and characterized in order to predict the characteristics of the corresponding interpenetrating network. Polyurethane networks were confirmed to be reversible with a temperature of retro-Diels-Alder varying from 135°C to 144°C depending on the cross-linking density. PMMA/PU blends are completely immiscible as shown by the presence of two T_gs corresponding to the two phases in DSC results. Due to the presence of supramolecular interactions, no phase separation was observed in the simultaneously cross-linked PMMA/PU networks. Thermal behavior and de-cross-linking of the IPNs were studied by DSC, solubility tests and rheology. Swelling tests allowed the evaluation of the networks density.

VI. INTRODUCTION

Polymer blends have received increasing attention because they represent an economic and efficient way to prepare new materials with attractive and variable end-use properties. Multiphase blends are generally obtained when mixing immiscible polymers owing mostly to the large size of the polymer chains that decreases the mixing entropy. They have poor mechanical performance because of the low interfacial adhesion between the polymer phases.

Polymer blending of a brittle polymer like PMMA with a rubber modifier can be an effective way to improve its physical and mechanical properties. The PMMA-based blends with thermoplastic polyurethane (TPUs) as rubber modifier are of considerable interest principally for promoting the toughness of PMMA. The interest of TPU use is due to their excellent physical properties, chemical and abrasion resistance [1].

PMMA/TPUs blend were made either in bulk [1] or in solution [2–4] from linear polymers, or synthesized in situ from monomers [5–7].

Poomalai et al. [1] prepared different PMMA/TPU blends with different proportions of TPU and with major PMMA by extrusion of both polymers. Mechanical properties and abrasive wear of different blends were studied. A significant amelioration of elongation at break was observed. This improvement is accompanied by a decrease of the tensile strength and tensile modulus. However, neat PMMA showed better wear resistance compared to PMMA/TPU blends. The cracking and deep furrows in PMMA/TPU blends observed at the material surface can explain this property.

Film polymer blends prepared by casting lead to a better interaction between the two phases as shown by Machado et al. [2–4]. By FT-IR analysis, they observed the presence of hydrogen bonds between N-H of polyurethane and C=O of PMMA from the appearance of new bands in the spectrum. They affirmed that the blend became partially miscible due to this interaction.

An alternative way of creating polymer blends is the synthesis in situ from monomers as reported by Lipatov et al. [5–7]. The PMMA/PU blends were prepared by simultaneous polymerization of the monomers. In this case, the conversion was limited by phase separation.

The blends, composed mainly of PMMA, had a typical dispersion-droplet structure. The effect of the incorporation of additives (fumed silica or metals chelates) with blend components was studied. It was reported that, especially with fumed silica, the phase separation was delayed.

One of the known methods to reduce phase separation in polymer blends is the development of IPNs. An interpenetrating polymer network is a polymer comprising two or more networks which are at least partially interlaced on a polymer scale but not covalently bonded to each other [8]. The entanglement of two cross-linked polymers leads to forced miscibility compared to usual blends and the resulting materials are expected to have a good dimensional stability [9]. Several types of IPNs can be found depending on the synthesis method: sequential IPNs, simultaneous IPNs, latex IPNs, concentration gradient IPNs, thermoplastic IPNs, semi-IPNs [10] and grafted IPNs [9].

Polyurethane/poly(methyl methacrylate) (PU/PMMA) simultaneous IPNs have been extensively studied [11–18]. One of the earliest works on PMMA/PU blend based IPN shows that the dispersion of PU particles in PMMA matrix is much thinner in an IPN than in a semi-IPN, and even more as compared to a blend of linear polymers [19].

Siddaramaiah et al. [20] reported the synthesis of PMMA/PU interpenetrating networks. The IPNs were obtained by simultaneous polymerization of castor oil, methylene diisocyanate, and methyl methacrylate, with benzoyl peroxide as an initiator and ethylene glycol dimethylacrylate as a cross-linker. The physico-mechanical properties, such as tensile strength, tear strength and surface hardness of PU/PMMA IPNs increased with the increase in PMMA content. This was explained again by hydrogen bond formation between the N-H group of PU and the C=O group of PMMA. More recently, Kong et al. [21,22] have prepared similar IPNs composed of vegetable oil based polyurethane and polymethyl methacrylate. The morphological studies showed that the IPN presents five phases: sol phase, PU-rich phase, PU-rich interphase, PMMA-rich interphase, and PMMA rich phase. When PU presents the minor proportion in the system, the authors claim that the compatibilization is improved with higher NCO/OH molar ratio.

The higher compatibilization obtained from the pre-cited IPN provides superior mechanical properties compared to the equivalent blends of immiscible linear polymers. However, and because of their cross-linked structure, they are not directly re-processable. .

A convenient way for maintaining the possibility of re-processability is to use thermo-reversible networks. The Diels-Alder reaction between furan and maleimide moieties and its retro are particularly attractive to form and cut chemical bonds under the effect of temperature. It is an approach that we have reported for different polymers [23][24] and also for PMMA [25] and for PU [23-27] and copolymers [28–33].

An organic-inorganic hybrids thermo-reversible IPN formation by means of DA reaction between maleimide and furan moieties was reported [34]. A mixture of two independent reactive systems was simultaneously cross-linked. Acid-catalyzed tetramethoxysilane was cross-linked while maleimide and furan-modified (poly(2-methyl-2-oxazoline)s were cross-linked via Diels-Alder reactions. The thermo-reversibility of IPN was obtained when the DA system forms the majority phase via retro DA reactions.

Simultaneous cross-linking of immiscible furan-functionalized polymers by a multi-imide should lead initially to two different networks, one in each phase. Specific interactions between the two phases (supramolecular hydrogen bond) are in favor of entanglements between the different networks that can evolve under certain conditions to an IPN. This original and facile method for thermo-reversible IPN's elaboration will be evaluated in this study. The initially immiscible polymers are PMMA and polyurethane. These two polymers were chosen because of their specific interactions that should promote the networks entanglement.

First homo-networks will be prepared. The characteristics, particularly thermal and thermo-mechanical properties of these networks will be used as reference for the characterization of the IPNs. Then IPNs will be prepared and characterized.

VII. EXPERIMENTAL

3. *Materials*

4,4'-Methylenebis(cyclohexyl isocyanate) (H_{12} MDI, mixture of isomers, 90%), furfuryl alcohol (FAL, 98%), formaldehyde (solution 37wt.% in water), dibutyltin dilaurate, tin(II)2-ethylhexanoate ($Sn(Oct)_2$), 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD), maleic anhydride (98%), nickel (II) acetate, acetic acid (>99%) , triethylamine (>99%) and different solvents (THF, ethyl acetate, DMSO and DMF) were purchased from SIGMA ALDRICH. The

maleimide and the 1,6-diaminohexane were purchased from ACROS ORGANICS. All reagents were used without further purification.

Hydroxyl telechelic polybutadiene (HTPB) Krasol® LBH-P 3000 ($M_n \sim 3000 \text{ g.mol}^{-1}$, $f_{\text{alcohol}} = 1.9$) was offered by Cray Valley - Hydrocarbon Specialty Chemicals.

PMMA (from BIESTERFELD PLASTIC) with a molar mass of $100\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ and a glass transition of 95°C was used.

4. Analysis

c. ^1H -NMR analysis

^1H -NMR spectra were recorded in deuterated CDCl_3 and DMSO solutions at room temperature using a Bruker Avance II spectrometer operating at a frequency of 250 MHz. The chemical shift scales were calibrated on the basis of the TMS peak (0 ppm).

d. Size exclusion chromatography

Size exclusion chromatography (SEC) was conducted using a system (515 Waters) equipped with a triple detector consisting of a refractive index detector (Waters 2414), a Wyatt MiniDawn Treos low angle light scattering detector and a Wyatt Visco star viscosimeter. Two columns HR 0.5 and HR 3 from Waters were used. Molar masses were determined by DDL with index of refraction increment dn/dC values calculated for each sample using Wyatt Astra 5.3.4 software. The mobile phase THF flow rate was 1 mL.min^{-1} and samples concentration was 3 mg.mL^{-1} . The injection volume was $100 \mu\text{L}$.

e. DSC analysis

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out with a Q10 instrument from TA Instruments. Samples were transferred to hermetic pans that were sealed. The samples were then analyzed during two sequences of heating/ cooling between -80°C and 200°C at a cooling and heating rate of $10^\circ\text{C.min}^{-1}$. Transition temperatures (T_g s) were evaluated from the data recorded during heating by identifying the inflection points. The networks rDA temperature was determined from the first heating cycle. All the other data were collected from the second cycle.

f. Swelling characterization

For the swelling measurements, the gels were immersed in THF for 48 hours at room temperature. Then they were removed from solvent and weighed at different times to determine the equilibrium swollen gel weight by extrapolation to the initial time. In order to obtain the weight of the dry gel, the samples were dried in a vacuum oven (2.10^{-1} mbar) at 25°C for 24 hours.

g. Rheological analysis

Rheological studies were conducted in a ARES rheometer using parallel plate geometry (25mm). The experiments were performed within the linear viscoelastic regime under the dynamic oscillation mode using a 1 rad.s^{-1} frequency. The gap between plates was maintained at 2 mm. Experiments were run from 160 °C to 70 °C at a constant cooling rate of 1 °C.min^{-1} .

5. Syntheses

h. PU networks synthesis

iii. Furfuryl alcohol-HMM cyclo-adduct (FAL/HMM) synthesis

The used protocol of the N-hydroxymethylmaleimide (HMM) synthesis was described previously [27].

For the synthesis of FAL/HMM, 1.96g (0.02 mol) of furfuryl alcohol and 2.54g (0.02 mol) of HMM were refluxed for 24 hours in a double necked flask under magnetic stirring. The white obtained precipitate was filtered under vacuum and washed several times with ethyl acetate. The powder was dried under vacuum for 24 hours at 25°C. The obtained yield was of 89%.

iv. Cross-linked polymer formation

The synthesis of networks was conducted from HTPB, H_{12}MDI , FAL/HMM adduct and glycerol and with the dibutyltin dilaurate as catalyst. The catalyst/alcohol ratio was maintained at 10^{-2} . Four networks PUnet₁, PUnet₂, PUnet₃, PUnet₄, with various HTPB quantity were synthesized.

As an example, the synthesis of PUnet₁ was conducted as follows: 3.15g (1.05×10^{-3} mol) of HTPB, 1.83g (7×10^{-3} mol) H₁₂MDI, 1.01g (4.5×10^{-3} mol) FAL/HMM adduct, 0.092g (10^{-3} mol) glycerol and 0.041g (6.55×10^{-5} mol) of the catalyst were mixed in DMF at 80°C for 24 hours. A swollen gel was obtained. It was then dried under vacuum at 35°C for 24 hours.

i. PU-PMMA networks synthesis

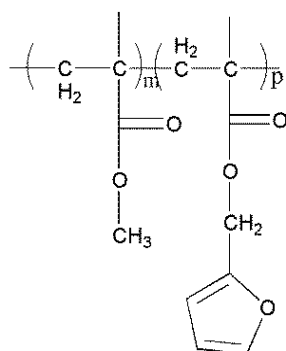
v. Furan-functionalized polyurethane (PU-F) synthesis

Two PU-F, PU-F₁₁₀₀₀ and PU-F₄₆₀₀ with different chain lengths were synthesized from H₁₂MDI, FAL, glycerol and HTPB. The synthesis of PU-F₁₁₀₀₀ was carried out as follows. In a double necked flask with magnetic stirring, 0.588g (6×10^{-3} mol) of furfuryl alcohol was mixed with 0.184g (2×10^{-3} mol) of glycerol, 6.3g (2.1×10^{-3} mol) of HTPB and 0.046g (10.1×10^{-5} mol) of dibutyltin dilaurate at 80°C until solubilization. Then 2.096g (8×10^{-3} mol) of H₁₂MDI was added. The mixture was maintained at 80°C for three hours until complete reaction. Then the obtained solid was purified two times by dissolving in chloroform and precipitating in water. The precipitate was dried under vacuum at 35°C for 24 hours.

vi. Furan functionalized polymethyl methacrylate (PMMA-F) synthesis

The furan-functionalized PMMA was synthesized by reactive extrusion between a commercially available PMMA and furfuryl alcohol and was described in a previous work [25].

Scheme 1 depicts the structure of obtained furan-functionalized PMMA.



Scheme 1. Furan-functionalized PMMA structure

Two polymers, PMMA-F₁₃ and PMMA-F₂₆ with furan functionalities of 13 and 26 respectively were synthesized. Their characteristics are given in table 1.

Table 1. Characteristics of the different PMMA-F prepared by reactive extrusion using two different catalysts

Sample	Catalyst	M _n (g.mol ⁻¹)*	F _{furan} **	Tg*** (°C)
PMMA-F ₁₃	Sn(Oct) ₂	123 600	13	96
PMMA-F ₂₆	TBD	125 200	26	96

* determined by SEC

* * determined by ¹H-NMR in CDCl₃

***determined by DSC

vii. Bis-maleimide (BMI) synthesis

The bis-maleimide synthesis was performed according to a protocol described in a previous work [25]. The obtained bis-maleimide had an average molar mass $M_n = 276 \text{ g.mol}^{-1}$, an average furan functionality $F_{\text{furan}} = 1.9$ and a melting temperature $T_m = 136^\circ\text{C}$.

viii. PMMA/PU IPN preparation

Four 75/25 (by weight) PMMA/PU blends were prepared from the different furan-functional polymers. First, the two polymers were dissolved in chloroform and maintained under magnetic stirring at room temperature for 15 minutes. Then, the solvent was firstly evaporated at room temperature before removal in an oven under vacuum at 35°C for 24 hours. Thin films were obtained.

Networks were prepared by mixing the previous formed blends with BMI in chloroform at room temperature under magnetic stirring by keeping the molar stoichiometry between maleimide and furyl functions. When a homogeneous solution was obtained, the solvent was evaporated and the thin film was heated in an oven at 170°C for 15 minutes then cooled to room temperature at a 1°C.min⁻¹ cooling rate. The cross-linked blends will be noted c-blend x (where x is the number relative to blend, i.e. c-blend 1 is the blend 1 after cross-linking)

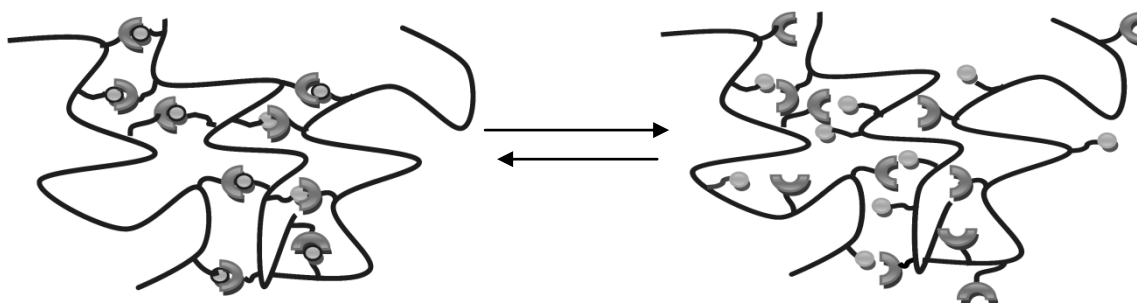
VIII. RESULTS AND DISCUSSION

A correct evaluation of the co-cross-linked PMMA/PU material should be based on the properties of both PMMA and PU homo-networks prepared by Diels-Alder reaction. The characteristics, particularly thermal and thermo-mechanical of these networks will be used as reference for the characterization of the IPNs.

The synthesis and the properties of PMMA networks equivalent to those used in this study were previously reported [25]. A preliminary study concerning PU homo-networks was realized here.

6. Elaboration and characterization of PU homo-networks

PU networks were obtained by Diels-Alder reaction in one step by reaction between a diisocyanate (H₁₂MDI) with glycerol (cross-linking agent), two diols HTPB (chain extender) and a DA adduct (thermo-reversible link) (scheme 2).



Scheme 2. Reaction of polyurethane networks dissociation

The different quantities of reactants were calculated by maintaining constant the glycerol and the adduct concentrations. H₁₂MDI and HTPB quantities were calculated using the Macosko-Miller equation [35] (eq-1) so that a cross-linking is obtained with the DA adduct formation. In this case the functionality of adduct is 2 and the p_{gel} value must be lower than 1 (before rDA at relatively low temperature the DA adduct is bi-functional). After rDA, the adduct is dissociated and becomes mono-functional (at relatively high temperature). In this case, the calculated p_{gel} must be higher than 1 to avoid a potential cross-linking.

$$p_{gel}^2 = \frac{1}{r(f_{al}-1)(f_{iso}-1)} \quad (\text{equation 1})$$

$$r = \frac{n_{iso} * f_{iso}}{\sum(n_i f_i)_{al}} \quad (\text{equation 2})$$

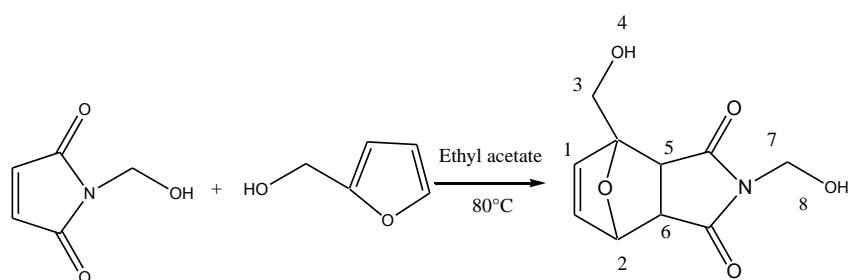
$$f_{al} = \frac{\sum n_i f_i^2}{\sum n_i f_i} \quad (\text{equation 3})$$

$$f_{iso} = 2 \quad (\text{equation 4})$$

With r is the alcohol/isocyanate molar ratio, n_i the molar quantity of each reactant, f_{al} and f_{iso} respectively the average alcohol and isocyanate functionalities and f_i the functionality of each alcohol.

j. Furfuryl alcohol-HMM (FAL/HMM) adduct synthesis and characterization

The adduct used in the network elaboration was obtained by Diels-Alder reaction between furfuryl alcohol and N-hydroxymethyl maleimide as presented in scheme 3.



Scheme 3. The FAL/HMM cyclo-adduct formation reaction

The obtained FAL/HMM adduct was first characterized by $^1\text{H-NMR}$ (Figure 1) to verify its purity and the obtained forms (endo and exo). As expected, and since the reaction was done at relatively high temperature, only the exo form was obtained [36]. All the peaks relative to different protons were attributed and the obtained product was pure.

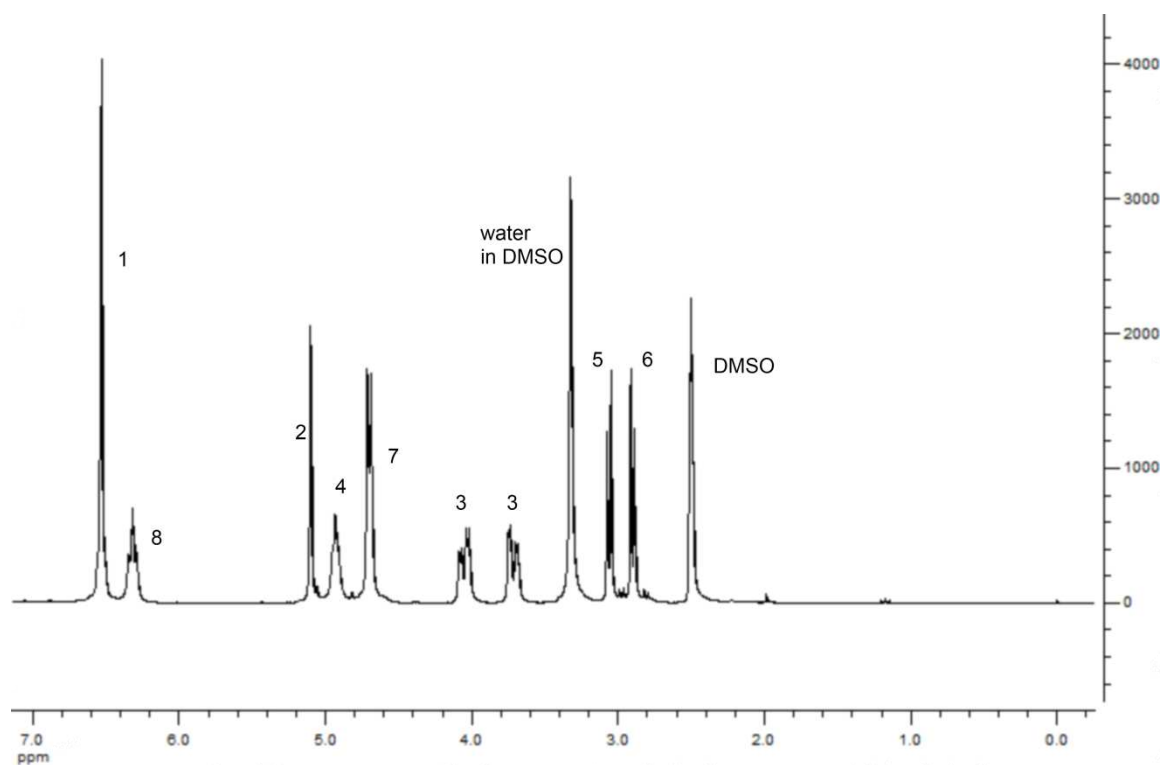


Figure 1. ^1H -NMR spectrum of furfuryl alcohol-N-hydroxymethylmaleimide adduct in DMSO at 30°C

The DSC was used to determine the retro-Diels-Alder temperature of the adduct. As seen in figure 2, the temperature associating to the rDA is about 144°C .

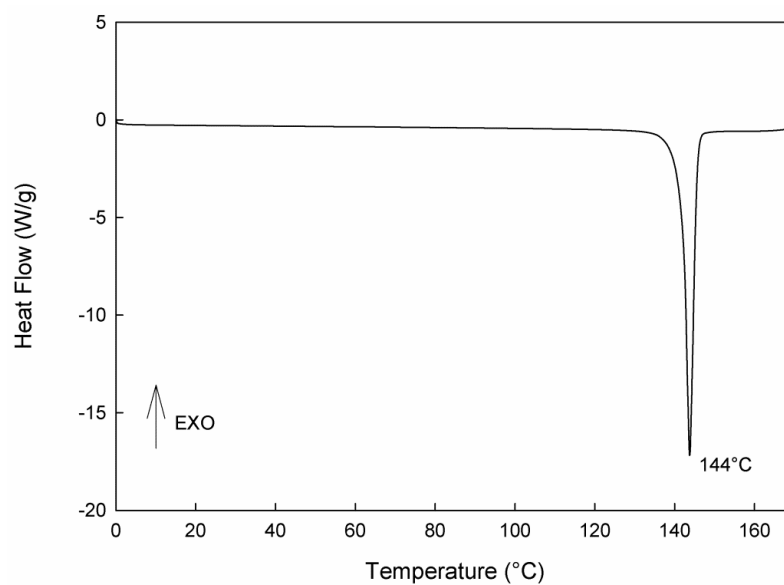


Figure 2. DSC curve of furfuryl alcohol-N-hydroxymethylmaleimide adduct at $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$

k. Polyurethane networks characterization

The effect of the hydroxyl-telechelic polybutadiene chain extender quantity in the network is studied here.

ix. Solubility and Swelling tests

First, solubility tests were conducted in DMSO. At room temperature, PUnet₄ remains insoluble in DMSO and an important swelling was observed. When the swollen sample was heated at 160°C, it becomes soluble (figure 3) as a result of a de-cross-linking. This shows clearly a thermo-reversibility of the PUnet₄. Equivalent results were obtained for all the other PUnet.

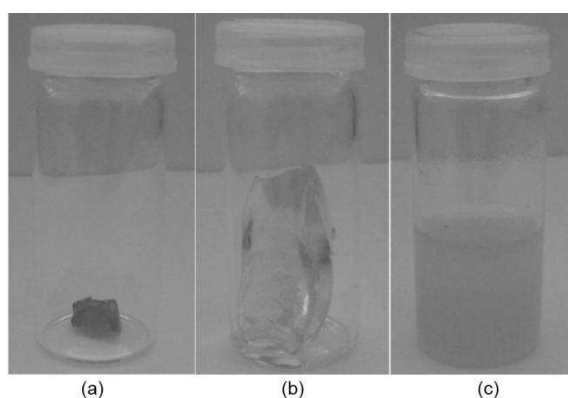


Figure 3. Solubility tests of PUnet₄ in DMSO: (a) specimen before immersion in DMSO, (b) specimen after immersion in DMSO at room temperature, (c) specimen in DMSO heated to 160°C.

Figure 4 presents the evolution of the swelling degree as a function of HTPB content. An increase of the swelling degree is observed when the HTPB content increases.

As expected, the network is denser with the minimum quantity of HTPB extender.

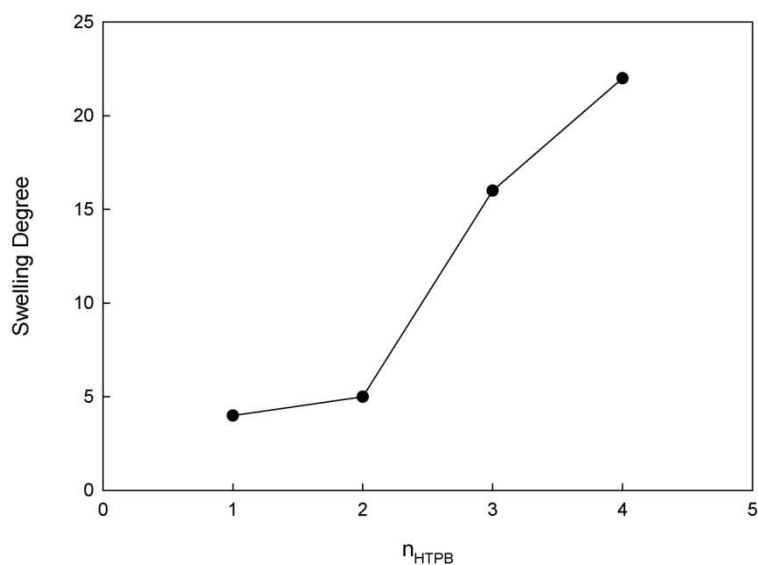


Figure 4. Evolution of the swelling degree with the HTPB content

x. Thermal characterization

The DSC curves of different networks are plotted in figure 5. It can be noticed that two Tgs are observed. The first Tg (T_{g1}) represents the glass transition of the soft part composed mainly of HTPB and T_{g2} is that for the hard part composed mainly of H_{12} MDI, glycerol and DA-adduct. Also an endothermic peak is observed. It can be assimilated to the rDA phenomenon. After rDA, an exothermic peak was observed. This peak can be attributed to maleimide double bond polymerization that can lead to a secondary non-reversible cross-linking. This shows that for this system and to preserve the thermo-reversibility of cross-linking, the material should not be heated in bulk at temperatures higher than 150°C.

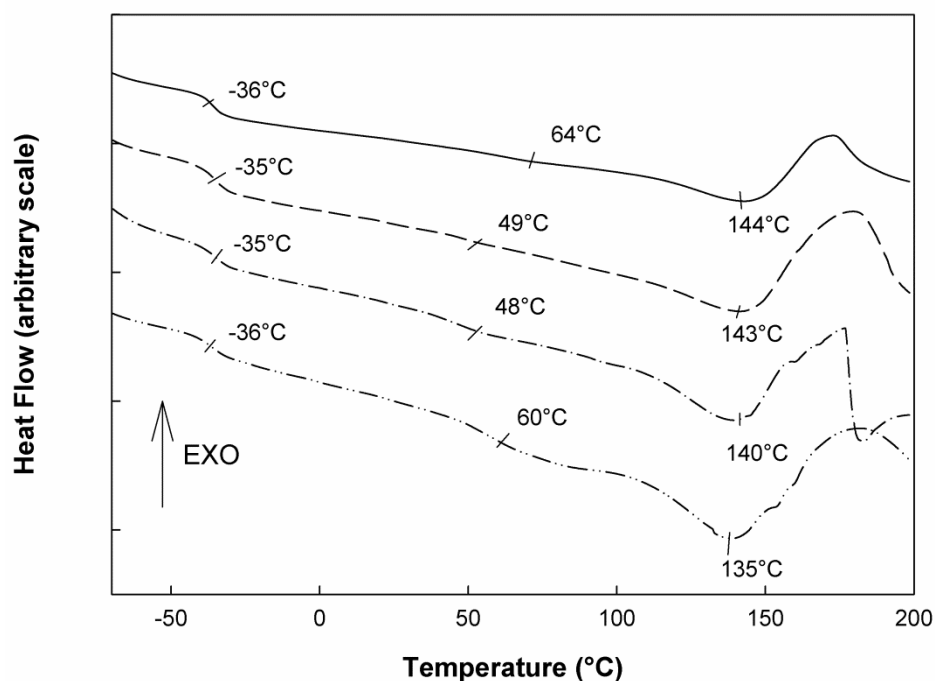


Figure 5. DSC curves of the different polyurethane networks (from -70°C to 200°C at 10°C.min⁻¹):

— PUnet₁, (---) PUnet₂, (- - -) PUnet₃, (- · - ·) PUnet₄.

The different thermal data are regrouped in table 2. The glass transition T_{g1} is almost constant for the soft part of the different networks. For T_{rDA} , a decrease with the increase of HTPB content can be observed. Such result is expected, the network becomes looser when HTPB content increases. In this case the de-cross-linking is obtained earlier than for denser networks. The hard part T_{g2} evolution is more complex. A T_{g2} decrease is probably due to higher content of HTPB in this phase composed mainly of H₁₂MDI, glycerol and DA-adduct.

Table 2. Molar ratio of different reactants and thermal data collected by DSC of different polyurethane networks

Sample	Composition				T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_{rDA} (°C)
	H12MDI	Glycerol	FAL/HMM adduct	HTPB			
PUnet ₁	7	1	4.5	1.05	-36	64	144
PUnet ₂	8	1	4.5	2.1	-35	49	143
PUnet ₃	9	1	4.5	3.15	-35	48	140
PUnet ₄	10	1	4.5	4.2	-36	60	135

7. Simultaneous cross-linking of PMMA/PU networks

1. PMMA/PU blends Characterization

Obtaining a thermo-reversible cross-linked PMMA/PU blends is foreseeable by Diels-Alder reaction between furan-functionalized both PMMA and PU with bis-maleimide. As the synthesis and characterization of furan-functionalized PMMA were studied previously [25], only the synthesis and characterization of furan-functionalized PU will be studied here.

xi. Furan-functionalized Polyurethane synthesis and characterization

Furan-functionalized polyurethanes were obtained by addition reaction between a diisocyanate (H_{12} MDI) and several alcohols (furfuryl alcohol, glycerol and HTPB). Glycerol is used as ramification agent (in order to obtain different furan functionalities), HTPB is a chain extender and furfuryl alcohol is a chain limiter. The used stoichiometries were calculated while maintaining $p_{gel} > 1$ using the Macosko-Miller equation to avoid a network formation.

Both prepared oligomers were analyzed by SEC (figure 6). The different obtained polymers present various chain lengths. The polymer PU-F₄₆₀₀ presents shorter chains. In fact, the presence of less quantity of HTPB allowed the obtaining of shorter chains. The average molar masses obtained by SEC are regrouped in table 3.

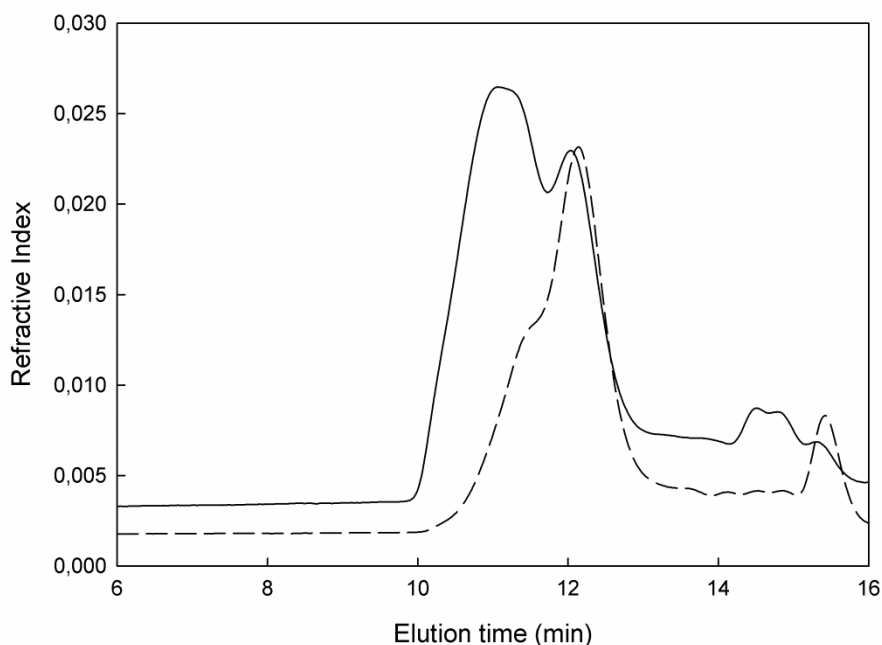


Figure 6. SEC curves of different furan functionalized polyurethanes: (—) PU-F₁₁₀₀₀, (---) PU-F₄₆₀₀

Table 3. Molar ratio of different reactants and properties of the obtained PU prepolymers

Sample	Composition				Mn (g.mol ⁻¹)*	Mw (g.mol ⁻¹)*	Tg (°C)**
	H ₁₂ MDI	FAL	Glycerol	HTPB			
PU-F ₁₁₀₀₀	8	6	2	2.1	11300	18900	-38
PU-F ₄₆₀₀	6	5	1.7	1.05	4600	9060	-39

* determined by SEC

**determined by DSC

Figure 7 depicts an example of ¹H NMR spectrum of PU-F. Its structure can be clearly identified by the presence of different characteristic peaks. Peaks relative to the furan group (1) and (2) were, respectively at 7.41 and 6.53 ppm.

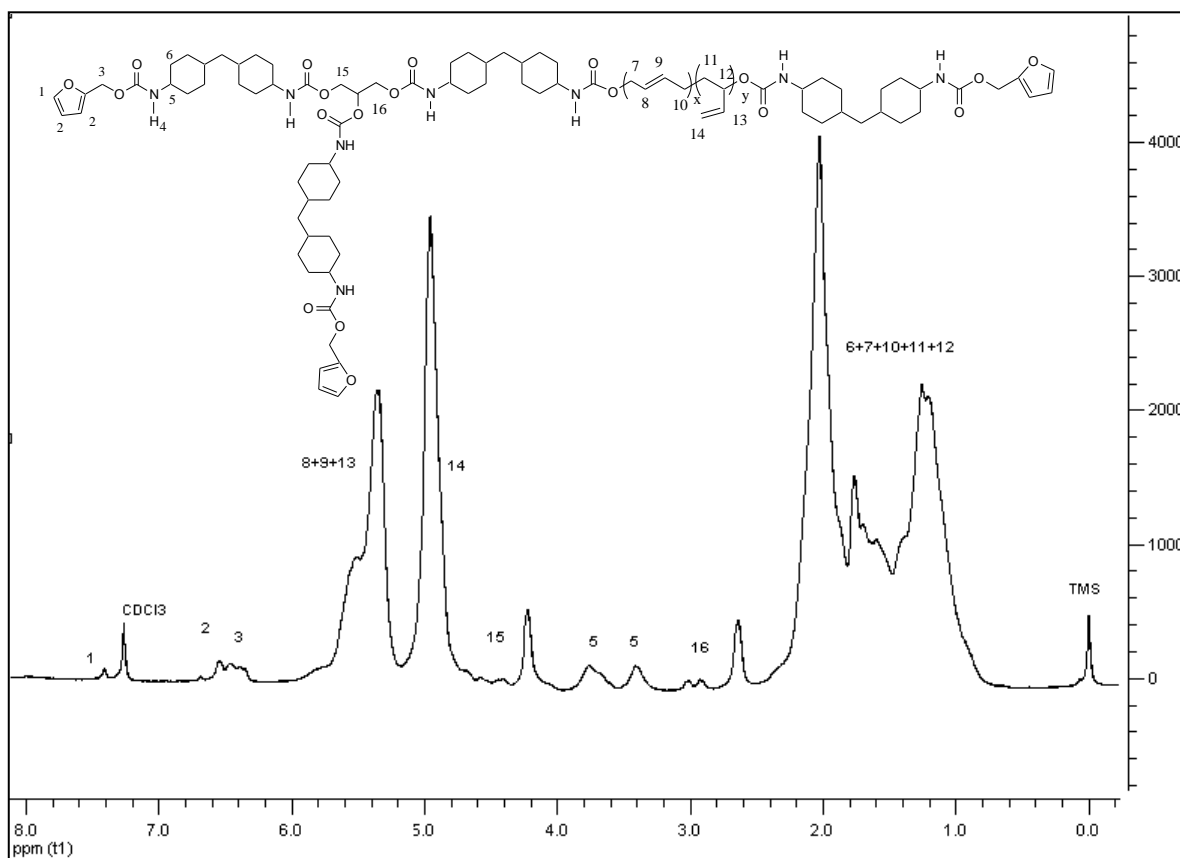


Figure 7. ¹H-NMR spectrum of PU-F₁₁₀₀₀ in chloroform at 30°C

The thermal properties of the two polyurethanes are given in table 3. The Tg of the two polymers is almost the same as it is due to the presence of HTPB in the system.

xii. Non reactive PMMA/PU blends elaboration and characterization

In order to understand the properties and behavior of cross-linked PMMA/PU networks, a preliminary study of non reactive PMMA/PU blends is conducted.

First, thermal properties of the blends were obtained by DSC measurements. Figure 8 shows the DSC curves of the blend PMMA-F₂₆/PU-F₄₆₀₀. The blend presents two different T_gs: the first one at -40°C corresponds to the PU phase, the second one at 98°C is relative to the PMMA phase. These T_gs are identical to those of the two polymers taken separately. This shows that these initial polymers are not miscible.

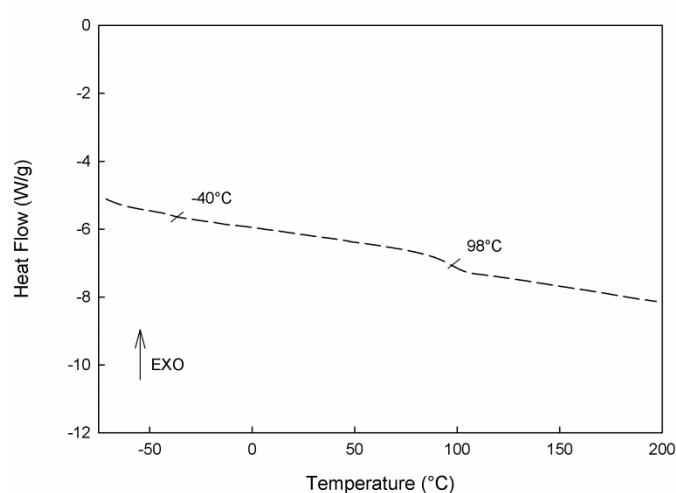


Figure 8. DSC curves of blend 4 (PMMA-F₂₆/PU-F₄₆₀₀) at 10°C.min⁻¹

Table 4 regroups the different T_gs. For all the blends, small evolutions of T_gs are obtained probably as a result of limited specific interaction. But evidently all these blends are immiscible.

Table 4. Composition and thermal data of different PMMA/PU (75/25 weight ratio) non reactive blends obtained by DSC

Sample	Composition		T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)
	PMMA	PU		
Blend 1	PMMA-F ₁₃	PU-F ₁₁₀₀₀	-48	89
Blend 2	PMMA-F ₁₃	PU-F ₄₆₀₀	-50	95
Blend 3	PMMA-F ₂₆	PU-F ₄₆₀₀	-42	92
Blend 4	PMMA-F ₂₆	PU-F ₁₁₀₀₀	-40	98

An example of rheological curves of PMMA/PU non reactive blends is given in figure 9. The obtained curve presents a typical of PMMA. Indeed, PMMA presents the majority phase in the blend. Two zones are identified: zone 1 which present the glass transition and zone 2 which present the rubbery zone. The rubbery zone finishes at about 160°C where the flow begins. At this temperature most of the entanglements and hydrogen bonds are broken.

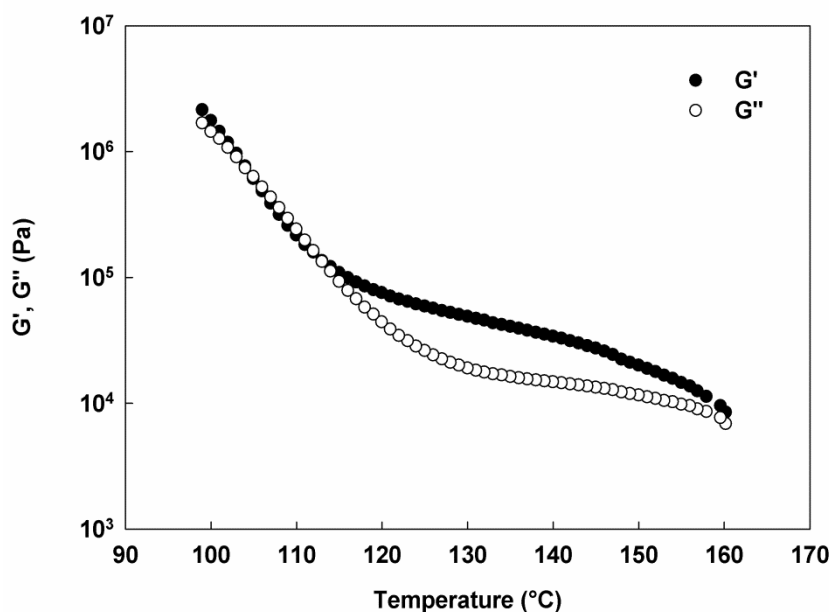


Figure 9. Rheological curves of blend 4 (PMMA-F₁₃/PU-F₄₆₀₀) obtained by cooling from 160°C to 95°C at 1°C.min⁻¹ at 1rad.s⁻¹

As a conclusion, immiscible PMMA/PU blends were obtained by solution mixing and rheological data show an apparent behavior of PMMA matrix. Therefore, the compatibilization of these blends by means of IPN formation will be studied in the next paragraph.

xiii. Simultaneously Cross-linked PMMA/PU characterization

Solubility tests were conducted in DMSO. The example of c-blend 4 is depicted in figure 10. A swelling at room temperature and a solubility at 160°C were observed. This result shows that the cross-linking of the network was successful and that the thermo-reversibility was proved. In fact, when rDA temperature is reached, the chemical bonds are broken and the initial polymers are dissolved in the DMSO. However in the case of c-blend 1 and c-blend 2, a set of pieces of cross-linked chains is observed. Such result is expected as the majority phase

is PMMA and it was proven in a previous work [25] that a very loose network was obtained with PMMA-F₁₃.

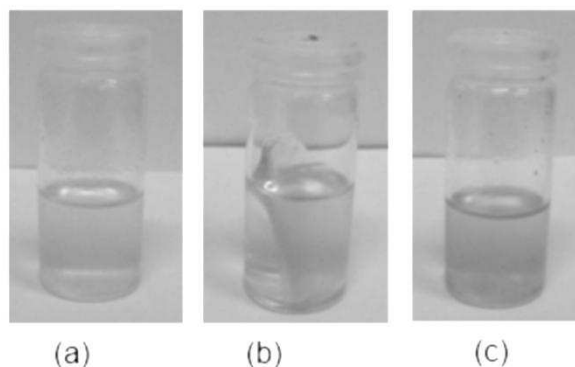


Figure 10. Solubility tests of cross-linked blend 4 (PMMA-F₂₆/PU-F₄₆₀₀) in DMSO: (a) blend 4 immersed in DMSO (soluble), (b) cross-linked blend 4 immersed in DMSO at room temperature (swollen), (c) specimen (b) heated to 160°C.

Due to swelling measurements, average molar mass between cross-links at insoluble rates can be calculated. Flory-Rehner theory is used to calculate the values of M_c between crosslinks in the interpenetrating polymeric gel. According to this theory M_c values increase with the increase of swelling ratio of gels. Molar mass between cross-links is calculated by the following equation [37].

$$M_c = \frac{d_p v_1 \left(v_2^{1/3} - v_2/2 \right)}{\ln(1-v_2) + v_2 + \chi v_2^2} \quad (\text{equation 5})$$

Volume fraction of the polymer (v_2) in the swollen gel is a measure of the amount of fluid that a gel can incorporate into its structure. It is calculated by the following equation [36]:

$$v_2 = \left[1 + \frac{d_p}{d_s} \left(\frac{M_a}{M_b} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (\text{equation 6})$$

Where d_p and d_s are densities (g. mL^{-1}) of the gel and solvent respectively. M_a and M_b are the weights (g) of the swollen and dry gels respectively. v_2 (mL.mol^{-1}) is the volume fraction of the swollen gel in the equilibrium state and χ is the Flory-Huggins polymer solvent interaction parameter.

Solvent interaction parameter (χ) was calculated by Flory-Huggins theory. Equation used to calculate χ value is given below²²:

$$\chi = -\frac{\ln(1-v_2)+v_2}{v_2^2} \quad (\text{equation 7})$$

$\ln(1 - v_2)$ can be replaced in equation (7) by: $\ln(1 - v_2) = -v_2 - \frac{v_2^2}{2} - \frac{v_2^3}{3} - \frac{v_2^4}{4} - \dots$

when neglecting the last terms, equation (7) becomes:

$$\chi = \frac{1}{2} + \frac{v_2}{3} \quad (\text{equation 8})$$

The swelling measurements in THF are regrouped in table 5. It can be noticed that the insoluble rate increases with the average furan functionality. But, it is more influenced by the PMMA functionality as it presents the majority phase. In fact, an important reaction rate is observed for c-blend 3 and c-blend 4. The swelling degree was only calculated for c-blend 3 and c-blend 4 as for c-blend 1 and c-blend 2 no consistent gel was obtained. A little decrease of the swelling degree was observed when PU-F₁₁₀₀₀ was used. Indeed, the polyurethane phase presents only 25% in the network. So, it has not a big influence in the network properties. The molar mass between cross-links is relatively high as it exceeds the molar mass of a single chain of PMMA. Probably, in addition to its role as a cross-linker, BMI allowed the grafting of polymer chains and then extending the chain length.

Table 5. Data collected from swelling measurements of different simultaneously cross-linked PMMA/PU networks.

Sample	Composition		Insoluble rate (%)	Swelling degree G	χ	Mc (kg.mol ⁻¹)
	PMMA	PU				
c-blend 1	PMMA-F ₁₃	PU-F ₁₁₀₀₀	42	-	-	-
c-blend 2	PMMA-F ₁₃	PU-F ₄₆₀₀	44	-	-	-
c-blend 3	PMMA-F ₂₆	PU-F ₄₆₀₀	67	11	0.53	707
c-blend 4	PMMA-F ₂₆	PU-F ₁₁₀₀₀	71	10	0.53	509

The DSC curves of the different networks are plotted in figure 11. From these curves, glass transition and retro-Diels-Alder temperatures can be determined. The different temperatures

are given in table 6. It can be noticed that only one T_g is observed varying from 51°C to 58°C. At first sight, no phase separation was obtained. This result can be confirmed by Fox empirical law.

$$\frac{1}{T_g(A+B)} = \frac{w_A}{T_g(A)} + \frac{w_B}{T_g(B)} \quad (\text{equation 9})$$

Where T_g(A+B), T_g(A) and T_g(B) are respectively the glass transition temperatures of A/B miscible blend, polymer A and polymer B.

w_A and w_B are the weight fractions of the polymers A and B with w_A + w_B = 1

According to the Fox law, in the case of miscible blend of PMMA/PU, a glass transition temperature of 50°C is obtained. So, it can be affirmed that no phase separation in the network is obtained. The obtaining of one T_g can be due to either a cross-linked copolymer PMMA-PU or an interpenetrating PMMA/PU network.

Since the two polymers present in the reactive system are initially non miscible, the cross-linking with the coupling agent begins in each phase. Then, with the favorable specific interactions, entanglements between the polymers of the two phases increase gradually leading finally to an IPN. The phase separation gradually disappeared and at the end only one T_g was obtained. It is also highly probable that coupling reactions with the bis-maleimide also occurs between PMMA and the PU. Nevertheless, it seems not realistic to consider a co-cross-linking leading to a single T_g by analogy with a random copolymer seen the high molar mass of the polymer constituents (100000 for PMMA and for 10000 PU).

The rDA temperature is given by the top temperature of the endothermic peak. It lies between 147°C and 157°C. With the increase of the average furan functionality, a decrease of the rDA temperature is observed. It can be observed that two different rDA kinetics are obtained. In fact, for blends based on PMMA-F₁₃ a sharp peak is obtained with higher T_{rDA} values (rapid kinetic), while for the blends based on PMMA-F₂₆ a broad peak with lower rDA temperatures is observed (slower kinetic).

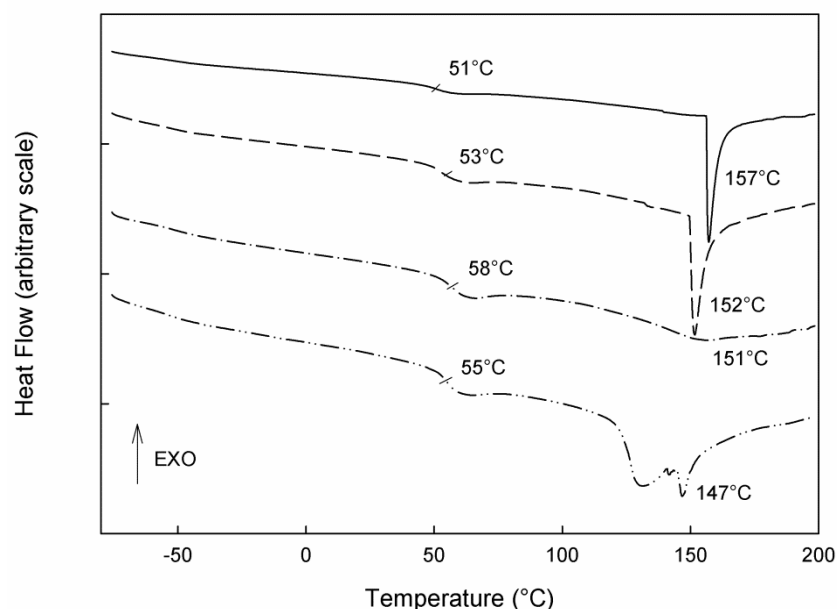


Figure 11. DSC curves of the different simultaneously PMMA/PU cross-linked blends (heating from -70°C to 200°C at 10°C.min⁻¹): (—) c-blend 1, (---) c-blend 2, (- · -) c-blend 3, (- · ·) c-blend 4.

Table 6. Thermal data of different simultaneously cross-linked PMMA/PU networks collected from DSC

Sample	Composition		T _g (°C)	T _{rDA} (°C)
	PMMA	PU		
c-blend 1	PMMA-F ₁₃	PU-F ₁₁₀₀₀	51	157
c-blend 2	PMMA-F ₁₃	PU-F ₄₆₀₀	53	152
c-blend 3	PMMA-F ₂₆	PU-F ₄₆₀₀	58	151
c-blend 4	PMMA-F ₂₆	PU-F ₁₁₀₀₀	55	147

Figure 12 presents rheological curves of different networks. As the initial blend present physical interactions, the general shape of the obtained curves is identical to that obtained with the same blend without cross-linking. However, the increase of G' before the rDA temperature and the increase of the temperature of the beginning of the flow zone show that a modification of the characteristics of the blend occurred. This modification is the result of the cross-linking. It can be also observed that the behavior of the network is almost dependent of PMMA. In fact, the glassy zone corresponds of that of PMMA. So, the PU particles act as filler in a PMMA matrix. This result confirms that an interpenetrating network was obtained where cross-linked polyurethane particles are dispersed in the polymethyl methacrylate matrix. It can be also noticed that G' is higher for the two first networks based on PMMA-F₁₃

than that for networks based on PMMA-F₂₆. Denser networks are obtained for c-blend 1 and c-blend 2. This is concordant with DSC results where T_{rDA} is higher for the two networks based on PMMA-F₁₃.

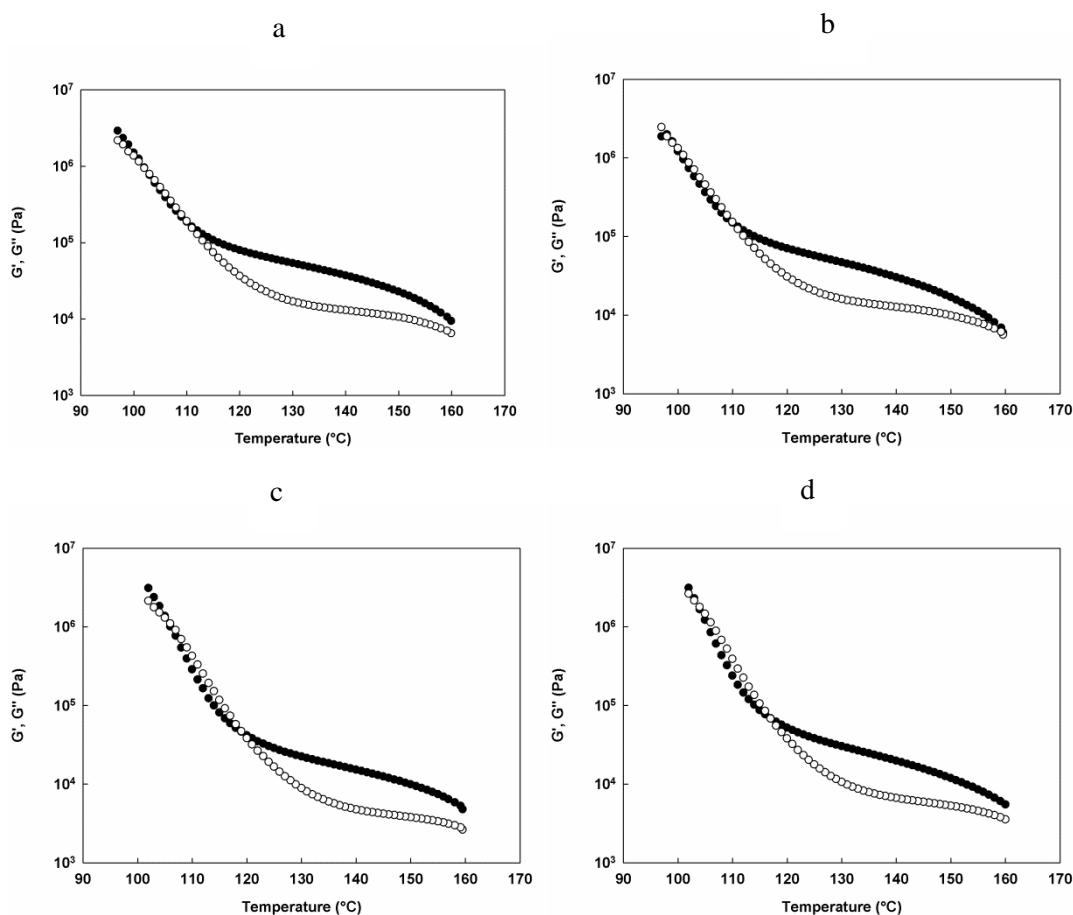


Figure 12. Rheological curves of the different simultaneously cross-linked PMMA/PU networks: (a) cross-linked blend 1, (b) cross-linked blend 2, (c) cross-linked blend 3 and (d) cross-linked blend 4.

(●) G' , (○) G''

These results are confirmed by TEM photographs where no phase separation can be observed. Therefore it can be affirmed that thermo-reversible IPNs were obtained.

IX. CONCLUSIONS

Thermally-reversible simultaneously cross-linked PMMA/PU networks were obtained by furan/maleimide Diels-Alder reaction.

A first study of the cross-linking of soft PU was accomplished. The elastomer was reversible only for one time as after the retro-Diels-Alder, a chemical cross-linking occurs rapidly. This

irreversible cross-linking can be attributed to maleimide polymerization. The thermo-reversibility of the interpenetrating networks was highlighted by DSC, solubility tests and rheology. The retro-Diels-Alder occurs at a temperature varying from 147°C to 157°C depending on the furan functionality and the hydrogen bond interaction between N-H group of urethane and C=O group of PMMA.

X. REFERENCES AND NOTES

1. Poomali; Siddaramaiah; Suresha, B.; Lee, J.-H. Mechanical and three-body abrasive wear behaviour of PMMA/TPU blends. *Materials Science and Engineering: A* **2008**, *492*, 486-490.
2. Patrício, P. S. O.; de Sales, J. A.; Silva, G. G.; Windmüller, D.; Machado, J. C. Effect of blend composition on microstructure, morphology, and gas permeability in PU/PMMA blends. *Journal of Membrane Science* **2006**, *271*, 177-185.
3. Patrício, P. S. O.; Silva, G. G.; Machado, J. C. Free volume properties of thermoplastic polyurethane/polymethylmethacrylate blends: Evidence of interchain interaction. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *105*, 641-646.
4. de Sales, J. A.; Patrício, P. S. O.; Machado, J. C.; Silva, G. G.; Windmüller, D. Systematic investigation of the effects of temperature and pressure on gas transport through polyurethane/poly(methylmethacrylate) phase-separated blends. *Journal of Membrane Science* **2008**, *310*, 129-140.
5. Lipatov, Y.; Kosyanchuk, L.; Nesterov, A. Phase separation in blends of linear polymers formed in situ according to different mechanisms. *Polymer International* **2002**, *51*, 772-780.
6. Lipatov, Y. S.; Kosyanchuk, L. F.; Yarovaya, N. V. Effect of the interface with solid on the interfacial region in the blends of linear polymers formed in situ. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *102*, 4646-4651.
7. Shumskii, V. F.; Kosyanchuk, L. F.; Getmanchuk, I. P.; Babich, O. V.; Antonenko, O. I. Rheology and morphology of linear polyurethane and poly(methyl methacrylate) blends formed in situ. *Polymer Science Series A* **2011**, *53*, 955-962.
8. Boudenne, A. *Handbook of multiphase polymer systems*; Wiley: Chichester, 2011.
9. Vuillequez A.; Moreau J.; Garda M. R.; Youssef B.; Saiter J. M. Polyurethane methacrylate/silicone interpenetrating polymer networks synthesis, thermal and mechanical properties. *Journal of Polymer Research* **2008**, *15*, 89-96.
10. L. A. Utracki, *Polymer Blends Handbook*. Dordrecht; Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002.

11. Xiao, H. X.; Frisch, K. C.; Frisch, H. L. Interpenetrating polymer networks from polyurethanes and methacrylate polymers. I. Effect of molecular weight of polyols and NCO/OH ratio of urethane prepolymers on properties and morphology of IPNs. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1983**, *21*, 2547-2557.
12. Jehl, D.; Widmaier, J. M.; Meyer, G. C. The transparency of polyurethane-poly(methyl methacrylate) interpenetrating and semi-interpenetrating polymer networks. *European Polymer Journal* **1983**, *19*, 597-600.
13. Hermant, I.;² Damyanidu, M.; Meyer, G. C. Transition behaviour of polyurethane-poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks. *Polymer* **1983**, *24*, 1419-1424.
14. Jin, S. R.; Widmaier, J. M.; Meyer, G. C. Kinetics of formation of polyurethane-poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks: 2. Synthesis of the rigid network in the presence of the elastomeric network. *Polymer* **1988**, *29*, 346-350.
15. Roha, M.; Wang, B. The effects of functional azo initiator on PMMA and polyurethane IPN systems. I. Synthesis, characterization, and thermal effects. *Journal of Applied Polymer Science* **1992**, *45*, 1367-1382.
16. Akay, M.; Rollins, S. N. Polyurethane-poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks. *Polymer* **1993**, *34*, 1865-1873.
17. Mishra, V.; Du Prez, F. E.; Gosen, E.; Goethals, E. J.; Sperling, L. H. Simultaneous interpenetrating networks of a polyurethane and poly(methyl methacrylate). I. Metastable phase diagrams. *Journal of Applied Polymer Science* **1995**, *58*, 331-346.
18. Widmaier, J.; Nilly, A.; Chenal, J.; Mathis, A. Dependence of the phase separation process on the relative onset of network formation in simultaneous interpenetrating polymer networks. *Polymer* **2005**, *46*, 3318-3322.
19. Kim, S. C.; Klempner, D.; Frisch, K. S.; Radigan, W.; Frisch, H. L. Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks. I. Synthesis and Morphology of Polyurethane-Poly(methyl methacrylate) Interpenetrating Polymer Networks. *Macromolecules* **1976**, *9*, 258-263.
20. Siddaramaiah; Mallu, P.; Roopa, S.; Somashekarappa, H.; Somashekar, R. Studies on physico-mechanical and optical properties, and WAXS of castor oil based polyurethane/polyacrylates interpenetrating polymer networks. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *95*, 764-773.
21. Kong, X.; Narine, S. S. Physical Properties of Sequential Interpenetrating Polymer Networks Produced from Canola Oil-Based Polyurethane and Poly(methyl methacrylate). *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1424-1433.

22. Kong, X.; Narine, S. S. Sequential Interpenetrating Polymer Networks Produced from Vegetable Oil Based Polyurethane and Poly(methyl methacrylate). *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 2221-2229.
23. Marref, M.; Mignard, N.; Jegat, C.; Taha, M.; Belbachir, M.; Meghabar, R. Epoxy-amine based thermoresponsive networks designed by Diels-Alder reactions. *Polymer International* **2012**, DOI: 10.1002/pi.4287
24. Mallek, H.; Jegat, C.; Mignard, N.; Abid, M.; Abid, S.; Taha, M. Reversibly crosslinked self-healing PCL-based networks. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**.
25. Okhay, N.; Taha, M.; Mignard, N.; Jegat, C. PMMA Thermoreversible Networks by Diels-Alder reaction. *submitted* **2012**.
26. Okhay, N.; Mignard, N.; Jegat, C.; Taha, M. Supramolecular reinforced Diels-Alder based evolutive polyurethane networks. *submitted* **2012**.
27. Okhay, N.; Mignard, N.; Jegat, C.; Taha, M. Diels-Alder Thermo-Responsive Networks based on High Maleimide-Functionalized Urethane Prepolymers. *Designed Monomers and Polymers* **2012**.
28. Laita, H.; Boufi, S.; Gandini, A. The application of the Diels-Alder reaction to polymers bearing furan moieties. 1. Reactions with maleimides. *European Polymer Journal* **1997**, *33*, 1203-1211.
29. Goiti, E.; Huglin, M. B.; Rego, J. M. Thermal Breakdown by the Retro Diels–Alder Reaction of Crosslinking in Poly[styrene-co-(furfuryl methacrylate)]. *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, *24*, 692-696.
30. Goiti, E.; Huglin, M. B.; Rego, J. M. Some properties of networks produced by the Diels–Alder reaction between poly(styrene-co-furfuryl methacrylate) and bismaleimide. *European Polymer Journal* **2004**, *40*, 219-226.
31. Kavitha, A. A.; Singha, N. K. Atom-Transfer Radical Copolymerization of Furfuryl Methacrylate (FMA) and Methyl Methacrylate (MMA): A Thermally-Amendable Copolymer. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 2569-2577.
32. Kavitha, A. A.; Singha, N. K. « Click Chemistry » in Tailor-Made Polymethacrylates Bearing Reactive Furfuryl Functionality: A New Class of Self-Healing Polymeric Material. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, *1*, 1427-1436.
33. Gaina, V.; Ursache, O.; Gaina, C.; Buruiana, E. Novel Thermally-Reversible Epoxy-Urethane Networks. *Designed Monomers & Polymers* **2012**, *15*, 63-73.

34. Imai, Y.; Itoh, H.; Naka, K.; Chujo, Y. Thermally Reversible IPN Organic–Inorganic Polymer Hybrids Utilizing the Diels–Alder Reaction. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4343-4346.
35. Macosko, C. W.; Miller, D. R. A New Derivation of Average Molecular Weights of Nonlinear Polymers. *Macromolecules* **1976**, *9*, 199-206.
36. Jegat, C.; Mignard, N. Effect of the polymer matrix on the thermal behaviour of a furan-maleimide type adduct in the molten state. *Polymer Bulletin* **2008**, *60*, 799-808.

CONCLUSIONS GENERALES

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse était d'appliquer la réaction de Diels-Alder sur la compatibilisation de mélanges de polymères immiscibles. Pour ceci, une première étude sur la synthèse d'homo-réseaux par Diels-Alder a été établie. Les polymères étudiés ne sont autre que le polyméthacrylate de méthyle et le polyuréthane.

Dans la première partie de cette étude, différentes approches pour la formation de réseaux thermoréversibles à base de polyméthacrylate de méthyle ou de polyuréthane ont été abordées.

Dans la première approche, le polymère fonctionnalisé furanne est réagi avec un agent de couplage à base maléimide (bis- ou tris-maléimide). Pour ceci, deux méthodes de fonctionnalisation ont été étudiées : par modification chimique d'un polymère commercial (dans le cas du PMMA) ou par réaction d'addition de molécules fonctionnelles (dans le cas du polyuréthane).

Dans le cas du PMMA, les fonctions furanne sont apportées par réaction d'échange dynamique entre le polymère et l'alcool furfurylique. Deux catalyseurs (le $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ et le TBD) ont été testés ainsi que deux procédés de mise en œuvre (l'extrusion réactive et le malaxage interne). Les copolymères obtenus ont été ensuite caractérisés par CES et RMN ^1H . Un meilleur taux de modification chimique a été obtenu avec le TBD est en extrusion réactive et à partir de ces différents paramètres 4 copolymères ont été obtenus avec des fonctionnalités en furanne variant de 4 à 26. Cette méthode permet l'obtention de polymères fonctionnels avec une haute masse molaire ($M_n = 135\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ensuite, des réseaux PMMA ont été synthétisés par réaction de Diels-Alder entre le polymère fonctionnel et agent de couplage à base maléimide (bis-maléimide ou tris-maléimide). Les réseaux obtenus ont été caractérisés par DSC, rhéologie et tests de solubilités. Le réseau le plus dense a été obtenu par réaction entre PMMA- F_{26} et la tris-maléimide avec une masse entre nœuds de $30\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les températures de DA et rDA n'ont pas été déterminées mais une réversibilité pendant plusieurs cycles a été prouvée. Le polymère obtenu possède une nouvelle propriété « la mémoire de forme ».

Dans le cas du polyuréthane, les fonctions ont obtenues par réaction de polyaddition entre un diisocyanate et l'alcool furfurylique. Le glycérol a été utilisé afin d'obtenir différentes fonctionnalités et l'éthylène glycol comme allongeur de chaîne. Des masses molaires moyennement faibles ($\sim 5000 \text{ g.mol}^{-1}$) ont été obtenues avec des densités de fonctionnalisation importantes. Les réseaux thermoréversibles ont été obtenus par mélange avec la bis- et la tris-maléimide et la thermo-réversibilité a été soulignée par DSC et solubilité à chaud. Des températures de rDA ont été déterminées par DSC variant de 142°C à 153°C selon le système. De bas taux de réticulation ont été obtenus ne dépassant pas les 53%. En plus des interactions chimiques par Diels-Alder, le réseau possède des interactions supramoléculaires par liaisons hydrogène. La réversibilité du réseau a été prouvée pendant plusieurs cycles et le matériau est à mémoire de forme et autoréparable.

La seconde approche consiste à faire réagir un prépolymère fonctionnalisé maléimide avec un polymère ou un agent de couplage fonctionnalisé furanne. Cette approche n'était appliquée que pour le polyuréthane vu que la fonction maléimide n'est pas stable à relativement haute température. Le prépolymère est obtenu par réaction entre la N-hydroxyméthylmaléimide protégée (par une fonction furanne) et le diisocyanate. Le réseau obtenu à partir d'une réaction de Diels-Alder entre ce prépolymère fonctionnalisé maléimide et un agent de couplage furanne ou un polymère fonctionnalisé furanne a été réversible une seule fois. En effet, une polymérisation de la maléimide entraîne une réticulation irréversible du réseau.

Dans la seconde partie de cette thèse, une étude sur la compatibilisation des mélanges immiscibles PMMA/PU a été effectuée. Cette compatibilisation est obtenue par le biais de la formation de réseaux interpénétrés PMMA/PU. A un mélange 75/25 en masse de PMMA-F/PU-F a été ajoutée une bis-maléimide. Le mélange a été réticulé par chauffage à 160°C pendant 15 minutes puis un refroidissement à 1°C.min^{-1} jusqu'à la température ambiante. Le réseau obtenu a été caractérisé par DSC, solubilité (à froid et à chaud) et par rhéologie. Une seule T_g a été observé ce qui montre qu'un réseau interpénétré a été obtenu. Ce résultat est confirmé par microscopie électronique en transmission où aucune séparation de phase n'a été observée. Les températures de rétro-Diels-Alder ont été déterminées par DSC et sont comprise entre 147°C et 157°C .

Enfin, grâce à ces travaux de recherches, de nouveaux réseaux polymères thermosensibles à base de polyméthacrylate de méthyle et de polyuréthane ont été élaborés. Leurs propriétés thermiques et rhéologiques ont été étudiées. On a aussi réussi à obtenir un réseau interpénétré

PMMA/PU thermoréversible. Une étude complémentaire des propriétés mécaniques de ce réseau sera d'un grand intérêt.

ANNEXES

MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

I. MATIÈRES PREMIÈRES

1. Le polyméthacrylate de méthyle

Le polyméthacrylate de méthyle PMMA utilisé dans cette thèse a été fourni par la Société BIESTERFELD PLASTIC.

Les propriétés générales du PMMA sont extraites de la fiche technique et sont présentées dans le tableau I.1. La structure chimique du polymère est illustrée par la Figure I.1.

Tableau I.1. Propriétés du PMMA

Propriétés	Unité	PMMA
Densité	-	1.08
Absorption d'eau	%	0.3
Masse molaire Mn	g.mol ⁻¹	100 000
Tg	°C	95

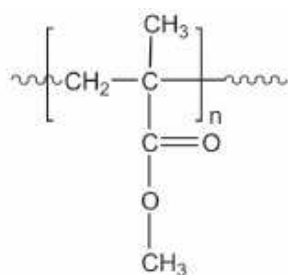


Schéma I.1. Structure du PMMA

La figure I.1 présente le chromatogramme obtenu par CES du PMMA utilisé. Le polymère utilisé présente une distribution massique plus au moins étroite. En effet, il présente un indice de polydispersité de 1.3. La masse molaire moyenne en nombre Mn obtenue par CES est de 135 000 g.mol⁻¹.

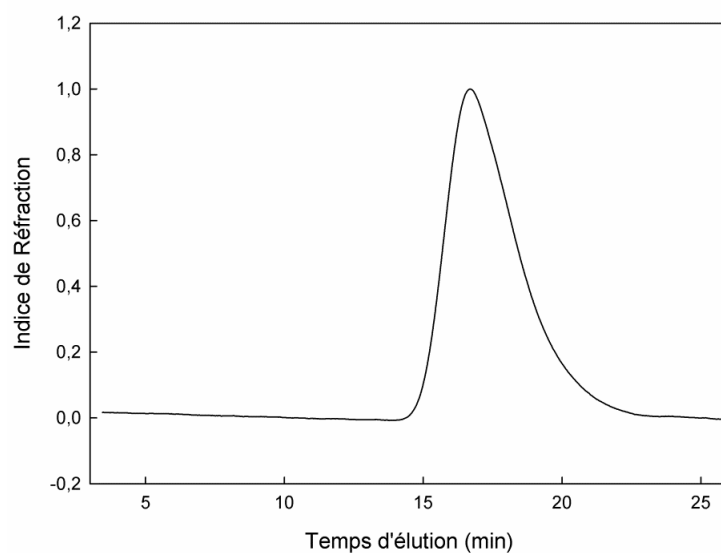


Figure I.1. Chromatogramme obtenu par CES du PMMA industriel

La figure I.2 représente le spectre de RMN- ^1H d'une solution de PMMA dans le chloroforme deutéré. Comme on peut le voir, le spectre contient les 3 pics caractéristiques du PMMA. Ceci confirme que le produit utilisé ne contient pas d'impuretés. Pour cela le PMMA sera utilisé dans nos études sans purification.

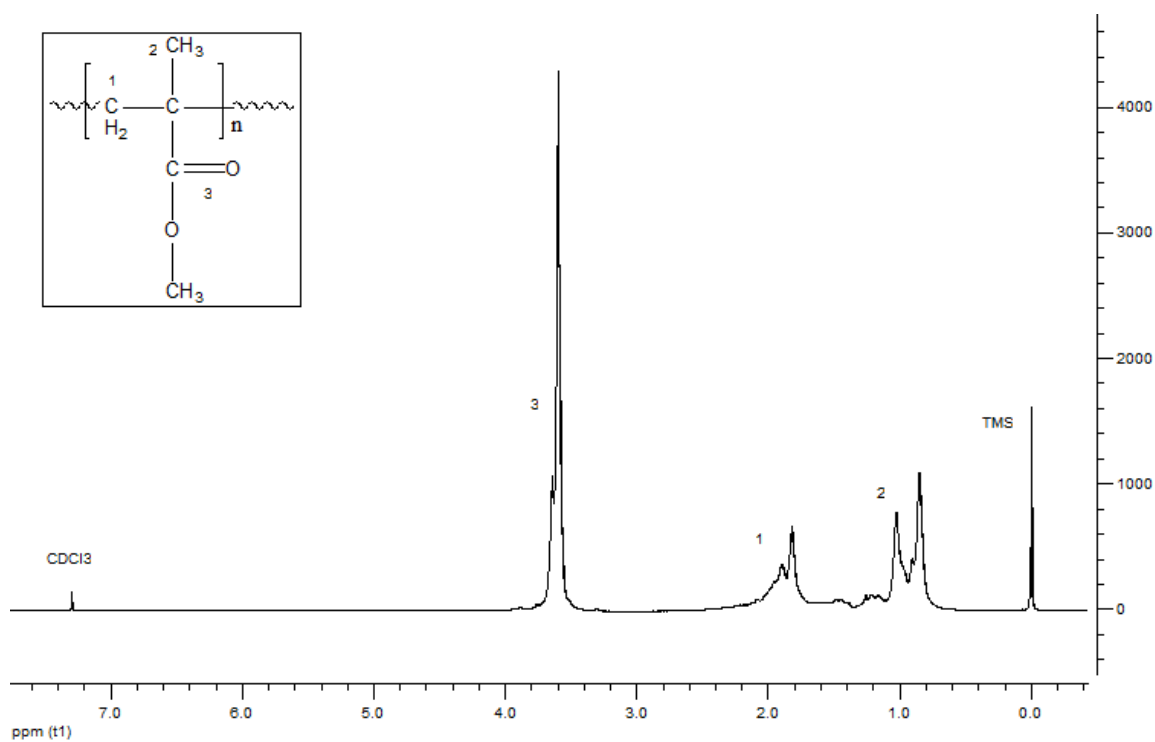


Figure I.2. Spectre de RMN- ^1H du PMMA dans le CDCl_3

Le PMMA étant un polymère complètement amorphe, sa température de transition vitreuse peut être déterminée par DSC (figure I.3) Elle est de 96°C. Cette température relativement élevée permet de travailler à une température de mise en œuvre assez haute.

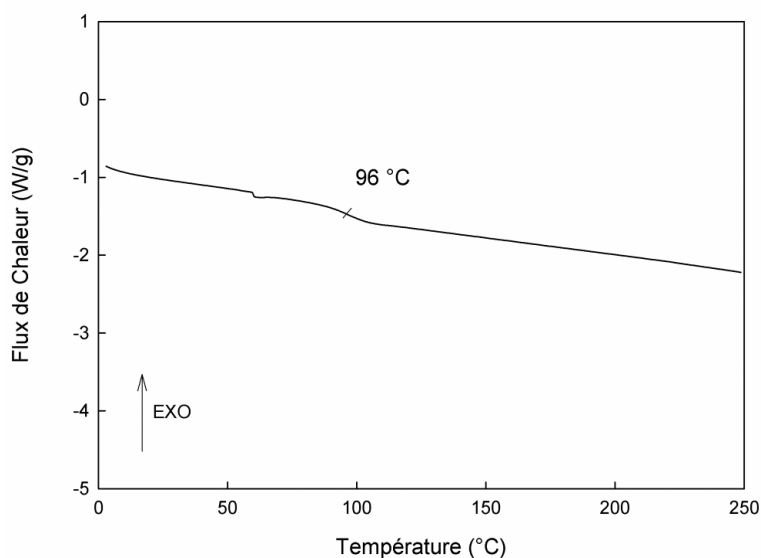


Figure I.3. Chromatogramme obtenu par DSC du PMMA

2. Le dicyclohexaméthylméthane diisocyanate *H12MDI*

Le H₁₂MDI (dicyclohexaméthylméthane diisocyanate), est l'isocyanate aliphatique homologue du MDI (diisocyanate de diphenylméthylène). On le trouve généralement sous la forme d'un mélange 80/20 de stéréo isomères bateau/chaise.

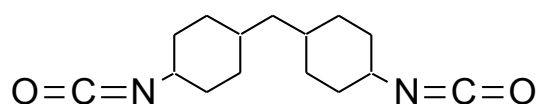


Schéma I.2. Structure du H₁₂MDI

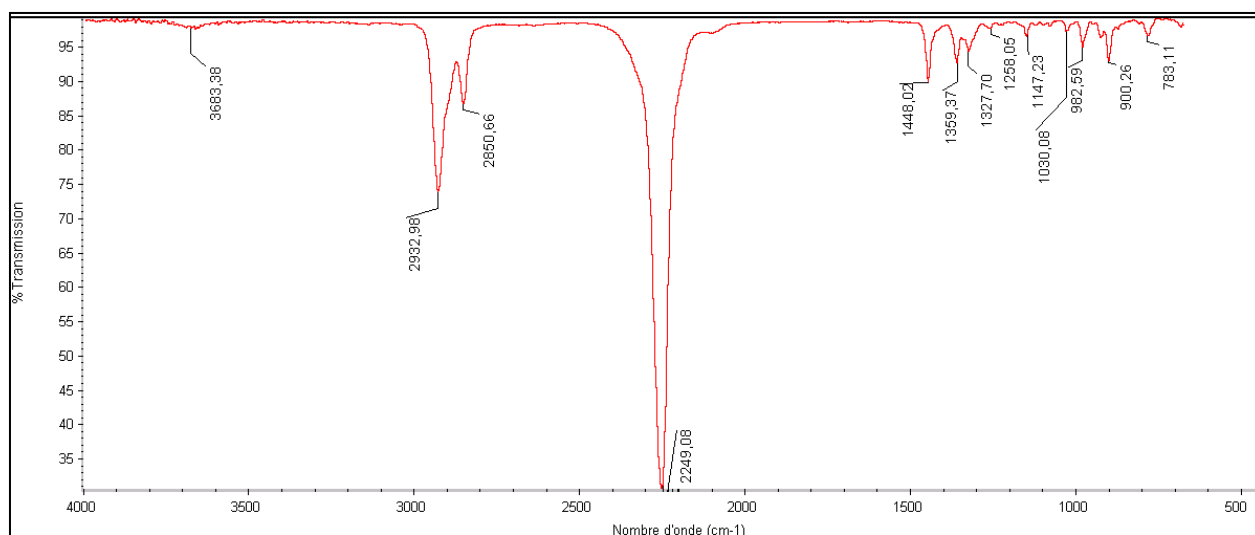


Figure I.4. Spectre IR-TF du H₁₂MDI

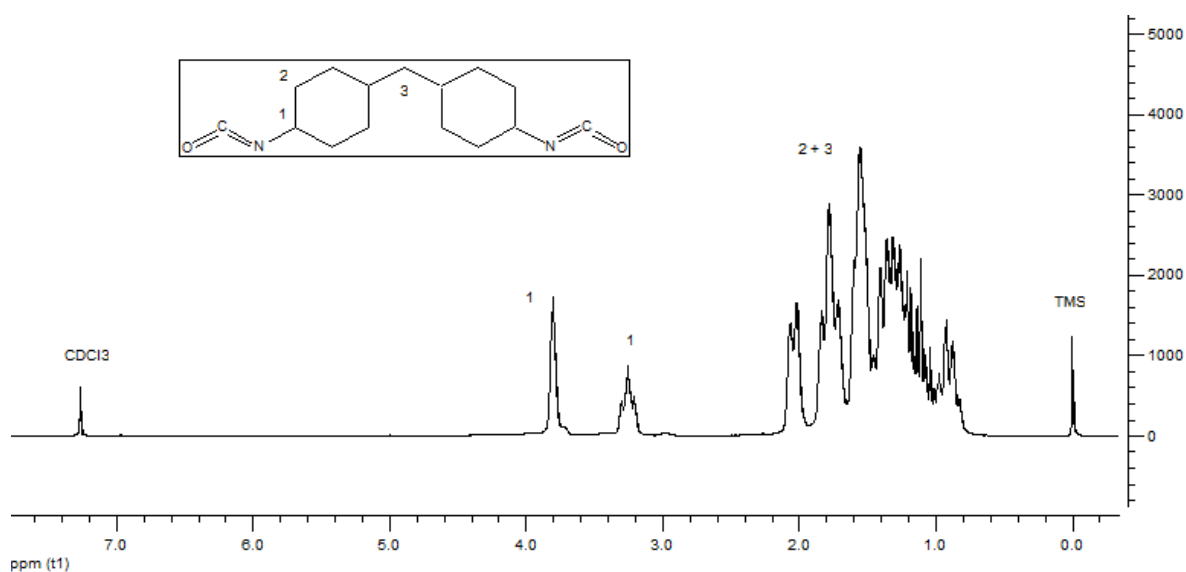


Figure I.5. Spectre de RMN ¹H du H₁₂MDI

Il existe quatre isomères de ce produit, suivant les possibilités de configuration bateau/chaise. Cela entraîne une délocalisation des pics sur le spectre de RMN, et empêche de faire des intégrales séparées. On distingue cependant les pics relatifs aux protons portés par le carbone relié au groupement NCO, H₁, et les valeurs globales des intégrales donnent le bon rapport (2/20). De plus, le spectre de FTIR et nous permet de confirmer la structure présentée.

3. Le Polybutadiène hydroxytélechélique HTPB (Krasol LBH 3000)

Le polybutadiène hydroxytélechélique Krasol LBH 3000 a été offert par la société Cray Valley - Hydrocarbon Specialty Chemicals. C'est un polybutadiène linéaire ayant des groupements hydroxyl OH en fin de chaîne. Il présente un mélange de polybutadiène 1,2 et 1,4 (65/35), une fonctionnalité moyenne en hydroxyl de 1,9, et une masse molaire moyenne en nombre M_n de 3000 g.mol^{-1} .

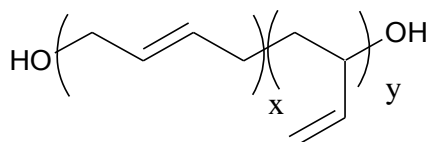


Schéma I.3. Structure du HTPB

Selon les résultats de CES, le polymère a une masse molaire moyenne en nombre M_n de 4500 g.mol^{-1} . Ce résultat est très éloigné de celui donné par la fiche technique. Pour cela une analyse par RMN- ^1H a été effectuée pour déterminer cette masse dont la connaissance est nécessaire pour le calcul des stœchiométries dans les synthèses.

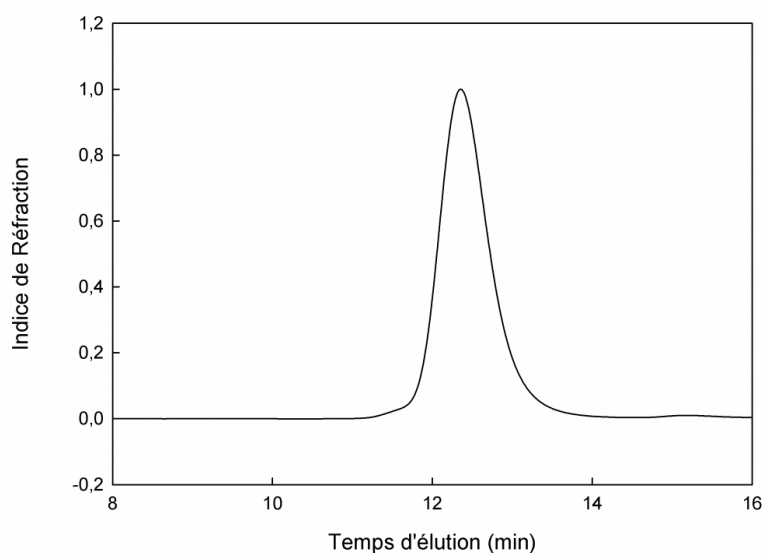


Figure I.6. Chromatogramme obtenu par CES du HTPB

Selon les résultats de RMN- ^1H , on obtient un rapport 1,2/1,4 de 60/40 et une masse molaire moyenne en nombre M_n de 3200 g.mol^{-1} . Cette masse sera celle utilisée dans toute l'étude.

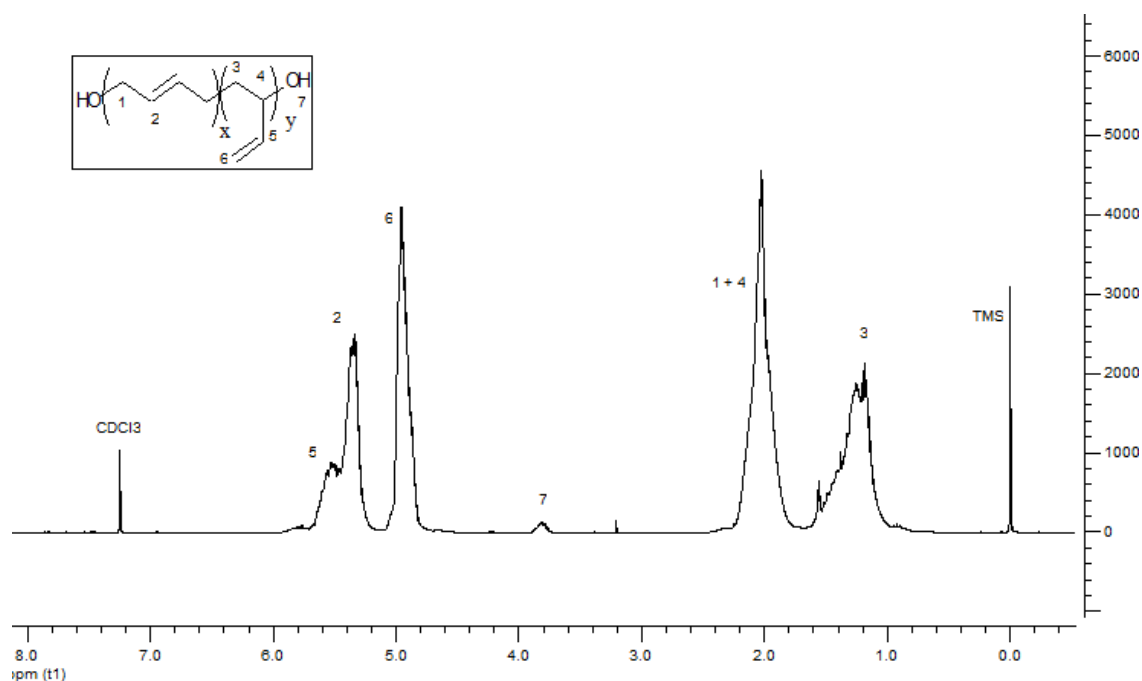


Figure I.7. Spectre de RMN-¹H du HTPB dans le CDCl₃

II. PROCÉDÉS DE MISE EN ŒUVRE

La fonctionnalisation du PMMA par réaction d'échange dynamique avec l'alcool furfurylique (chapitre III) a été réalisée par agitation mécanique en mélangeur interne et en extrudeuse. Deux catalyseurs ont été employés, l'octanoate d'étain (Tin(II)2-ethylhexanoate (SnOct₂) et le 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD)

Le malaxeur interne a également été utilisé lors de la première étape de synthèse des PMMA réticulés par la réaction de DA.

1. Mélangeur interne

La réaction de fonctionnalisation du PMMA a été effectuée dans le mélangeur interne R600 de type Thermohaake (fig. II.1.a), de volume égal à 50 cm³. Le malaxeur possède deux rotors de type roller contra-rotatifs (fig. II.1.b). Ce réacteur isochore permet d'imposer un malaxage de type tangentiel à une vitesse de cisaillement donnée. L'appareil permet également de mesurer la température de la matière ainsi que le couple moteur exercé par le fluide sur les pales du rotor.

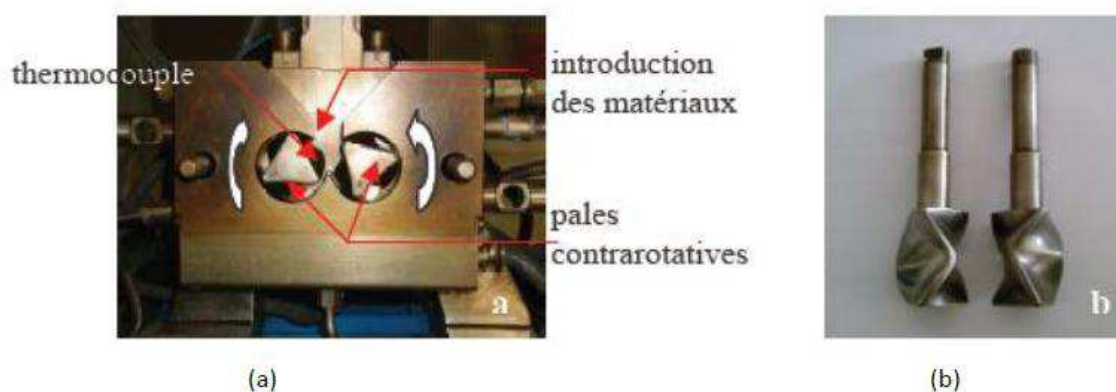


Figure II.1. Mélangeur interne Haake Rheomix R600 : (a) chambre de malaxage, (b) pales du mélangeur

Avant chaque utilisation, le PMMA est séché dans une étuve pendant 24 heures à 90°C afin d'éliminer toute trace d'eau.

Dans le chapitre III sur la fonctionnalisation du PMMA, les étapes ainsi que les paramètres de malaxage ont été les suivants :

- Introduction du PMMA, malaxage à $T = 190^{\circ}\text{C}$ et à la vitesse de rotation des pales de 100 rpm jusqu'à stabilisation du couple
- Ajout du catalyseur à $T = 190^{\circ}\text{C}$ et à 100 rpm pendant 5 minutes
- Ajout de l'alcool furfurylique à $T = 190^{\circ}\text{C}$ et à 100 rpm jusqu'à stabilisation du couple

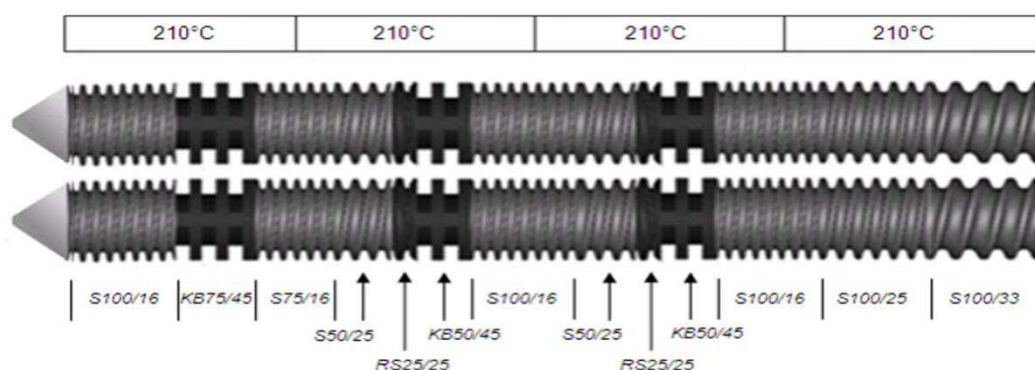
Une fois le polymère fonctionnalisé, il subit une purification par solubilisation dans le THF puis précipitation dans l'éthanol. Le polymère est ensuite séché sous vide à 35°C pendant 24h.

2. Extrusion

Une extrudeuse bi-vis co-rotative interpénétrée de type Clextral BC 21 ayant un rapport L/D égale à 36 a été utilisée pour la synthèse du PMMA fonctionnalisé (chapitre III) Le diamètre du fourreau est de 25 mm, la longueur totale des vis de 900 mm, et l'entraxe est de 21 mm. L'extrudeuse est équipée d'un doseur pondéral.

Le catalyseur est initialement solubilisé dans l'eau puis mélangé avec le PMMA. Le mélange est ensuite séché dans une étuve à 90°C pendant 24 heures puis mélangé à l'alcool

furfurylique. Les granulés sont introduits par l'intermédiaire du doseur. Le débit est fixé à 1kg.h^{-1} . la température est fixée à 210°C tout au long de la vis et la vitesse de vis a été fixée à 120 rotations par minute. Le diamètre des joncs en sortie de filière est de 3 mm. Le profil de vis utilisé pour l'extrusion réactive est présenté sur la figure II.2.



II.2. Profil de vis utilisé dans l'extrusion réactive pour fonctionnaliser le PMMA

III. OUTILS DE CARACTÉRISATION

Divers outils ont été utilisés dans le but de caractériser les propriétés structurales, thermiques, viscoélastiques et morphologiques des polymères et réseaux après leur mise en œuvre. Ces divers outils sont résumés ci-dessous, ainsi que les paramètres d'utilisation.

1. Caractérisation structurale

a. Chromatographie par exclusion stérique CES

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) permet de déterminer les masses molaires moyennes en nombre (M_n), en masse (M_w) et l'indice de polymolécularité (I_p) d'un polymère.

L'appareil de CES est équipé de 2 colonnes Waters en série (HR 0.5 et HR 3), d'un réfractomètre Waters 2414, d'un viscosimètre (Wyatt ViscoStar) et d'un détecteur à diffusion de lumière (Wyatt MiniDawnTreos). Les échantillons sont solubilisés dans du THF (3 mg/mL) et pré-filtrés avec un filtre en téflon (taille des pores $0.45\ \mu\text{m}$). Le volume d'injection est de 100mL. Le THF (Biosolve, GPC grade) est utilisé comme éluant à un débit de 1 mL/minute à température ambiante. Les masses molaires sont déterminées par diffusion de

lumière avec un incrément d'indice de réfraction dn/dC calculé pour chaque échantillon grâce au logiciel Wyatt Astra 5.3.4.

b. Mesures Infrarouges

Les spectres infrarouges des composés liquides sont obtenus en transmission, par dépôt d'une couche de liquide entre 2 pastilles de KBr, après 32 balayages et entre 4000 et 400 cm^{-1} . Les échantillons solides sont analysés grâce à un montage de réflexion totale atténuée (ATR). Les mesures de spectroscopie IRTF ont permis la caractérisation de tous les réactifs et produits synthétisés. La réaction de formation des polyuréthanes a été également suivie par cette méthode en observant la disparition de la bande d'absorption de la fonction isocyanate à 2249 cm^{-1} .

c. Caractérisation par RMN- ^1H

Ces analyses sont réalisées avec un appareil de type Bruker AC 250 fonctionnant à 250 MHz. Le Diméthylsulfoxyde deutéré ($\text{DMSO-}D_6$), le N,N-diméthylformamide deutéré ($\text{DMF-}D_7$) et le chloroforme deutéré (CDCl_3) sont les solvants utilisés pour les différentes analyses. Les valeurs des déplacements chimiques (δ) sont en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne.

2. Caractérisation thermique

Les propriétés thermiques des matériaux ont été caractérisées grâce à un calorimètre différentiel à balayage (DSC) Q10 de chez TA Instruments. Les échantillons ont été analysés dans des capsules d'aluminium (vérifier) scellées. Pour les échantillons où uniquement la température de transition vitreuse est recherchée (les polymères de départ), un premier cycle de chauffage/refroidissement est effectué afin d'effacer l'histoire thermique du polymère puis la T_g est déterminée à partir du point d'inflexion au deuxième cycle de chauffage. La vitesse de rampe en température est maintenue à 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Pour les réseaux réticulés, les températures de transition vitreuse ainsi que la rétro-Diels-Alder sont obtenues au cours du premier cycle. Les limites de température du cycle dépendent de la nature de l'échantillon : elles sont de 0 à 250 $^{\circ}\text{C}$ pour les polymères et réseaux à base de PMMA et de -80 à 200 $^{\circ}\text{C}$ pour les polymères et réseaux à base de polyuréthane.

3. Caractérisation rhéologique

Dans l'ensemble de cette thèse les propriétés viscoélastiques des différents échantillons ont été caractérisées en mode oscillatoire grâce à deux différents rhéomètres : à contrainte imposée (PAAR PhYsICA MCR310) et à déformation imposée (RHEOMETRICS ARES).

Une géométrie plan-plan a été utilisée et l'entrefer a été fixé à 2 mm pour les échantillons en pastilles et 1 mm pour les films.

Dans les différents chapitres, diverses expériences ont été réalisées sur les polymères de départ et sur les réseaux :

- Balayage en température : vitesse de refroidissement : $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ à fréquence fixe : $1 \text{ rad}.\text{s}^{-1}$.
- Balayage en fréquence : entre 0.01 et 100 $\text{rad}.\text{s}^{-1}$ à température fixe.

4. Caractérisation morphologique

Les observations par MET (Hitachi H-800) permettent de mettre en évidence la structure des réseaux. Avant d'être observés, les échantillons (épaisseur 60 à 80 nm) sont coupés, sous azote liquide, au microtome.

RÉSUMÉ

Cette étude porte sur l'application de la réaction de Diels-Alder dans la synthèse de réseaux polymères thermoréversibles ainsi que la compatibilisation de mélanges de polymères initialement immiscibles. Les polymères étudiés ne sont autres que le polyméthacrylate de méthyle et le polyuréthane. Les réseaux thermoréversibles sont obtenus par réaction de Diels-Alder faisant intervenir le couple furanne-maléimide. Les polymères fonctionnalisés furanne ou maléimide sont obtenus soit par modification chimique d'un polymère commercial (cas du PMMA) soit par réaction de polyaddition (cas du polyuréthane). Les réseaux sont ensuite obtenus par réaction de DA avec des agents de couplage maléimide (bis- ou tris-maléimide) pour les polymères fonctionnalisés furanne ou par réaction de DA avec des agents de couplage furanne pour les prépolymères fonctionnalisés maléimide. La thermo-réversibilité a été soulignée par DSC, par des tests de solubilité à chaud ainsi que par rhéologie. Des réseaux interpénétrés thermoréversibles PMMA/PU ont été également obtenu par Diels-Alder et ce grâce à la présence d'interaction supramoléculaire entre les deux phases.

Mot clés : Diels-Alder, thermoréversibles, Réseaux interpénétrés, polyméthacrylate de méthyle, polyuréthane.

ABSTRACT

This study focuses on the application of the Diels-Alder reaction in the synthesis of thermoreversible polymer networks and compatibilization of immiscible polymer blends. The studied polymers are polymethyl methacrylate and polyurethane. Thermoreversible networks were obtained by a Diels-Alder involving furan-maleimide couple. The furan or maleimide functionalized polymers were obtained either by chemical modification of a commercial polymer (case of PMMA) or by polyaddition reaction (case of polyurethane). Networks were then obtained by DA reaction with maleimide coupling agents (bis-or tris-maleimide) for furan functionalized polymers or DA reaction with furan coupling agents for maleimide functionalized prepolymers. The thermoreversibility was highlighted by DSC, solubility tests (at high temperature) as well as rheology. Thermoreversible interpenetrating PMMA/PU networks were also obtained by Diels-Alder reaction and this is due to the presence of supramolecular interaction between the two phases.

Keyword: Diels-Alder, thermo-reversible, interpenetrating networks, polymethyl methacrylate, polyurethane.